TỦ SÁCH KIẾN THỨC
Saigon Times Foundation

TRƯƠNG VĂN TÂN

VẬT LIỆU TIÊN TIẾN

TỪ POLYMER DẪN ĐIỆN ĐẾN ỐNG THAN NANO



NHÀ XUẤT BẢN TRẺ

TỦ SÁCH KIẾN THỨC

TRƯƠNG VĂN TÂN

VẬT LIỆU TIÊN TIẾN

TỪ POLYMER DẪN ĐIỆN ĐẾN ỐNG THAN NANO

Ông Bà HÀ HƯNG QUỐC
Kính Tặng

NHÀ XUẤT BẢN TRẺ



Vài dòng về tác giả
TRƯƠNG VĂN TÂN

Sinh ngày 5-12-1950 tại làng Tân Phú Đông, tỉnh Sa Đéc (nay là tỉnh Đồng Tháp), cựu học sinh trường trung học công lập Sa Đéc và Tống Phước Hiệp (Vĩnh Long).

Tác giả đã từng du học tại Nhật Bản, tốt nghiệp B. Eng. (1975) và M. Eng. (1977) tại Tokyo Institute of Technology (Đại học Công nghiệp Đông kinh, Nhật Bản), sau đó sang Úc và tốt nghiệp PhD tại University of Adelaide (1980).

Hiện làm việc tại Viện Khoa học và Công nghệ Quốc phòng (Defence Science and Technology Organisation) trực thuộc Chính phủ Liên bang Úc Đại Lợi, chuyên nghiên cứu về vật liệu polymer, polymer dẫn điện và ống than nano.

Tác giả đã công bố gần 70 công trình khoa học trên các tạp chí chuyên ngành quốc tế.

MỘT SỐ CÔNG TRÌNH TIÊU BIỂU
CỦA TÁC GIẢ

1. Truong, V.-T. and Ternan, J. G. (1995), "Complex Conductivity of a Conducting Polymer Composite at Microwave Frequencies", Polymer, 36, 905.

2. Mathys, G. I. and Truong, V.-T. (1997), "Spectroscopic Study of Thermo-Oxidative Degradation of Polypyrrole Powder by FTIR", Synth. Met., 89, 103.

3. Truong, V.-T., Riddell, S. Z. and Muscat, R. F. (1998), "Polypyrrole Based Microwave Absorbers", J. Mater. Sci., 33, 4971.

4. Spinks, G. M. and Truong, V.-T. (2005), "Work-Per-Cycle Analysis for Electromechanical Actuators", Sensors and Actuators A, 119, 455.

5. Spinks, G. M., Whitten, P. G., Wallace, G. G. and Truong, V.-T. (2007), "An Introduction to Conducting Polymer Actuators" (book chapter), CRC Books, in press.

và đã có những bằng phát minh (patent) sau:

1. Truong, V.-T. and Watkins, R. D. (1986), "Improvements in or relating to the production of contact lenses", European Patent Office, EP 0 200 361 A2.

2. Truong, V.-T. and Watkins, R. D. (1988), "Contact lens and method of molding", US Patent 4 761 069.

3. Truong, V.-T. (1998), "Corrosion Control (I) and (II)", Australian Provisional Patent Application No. PP5286/98.

MỤC LỤC

LỜI GIỚI THIỆU CỦA TỦ SÁCH KIẾN THỨC

Quí độc giả đang cầm trên tay một trong những cuốn sách đầu tiên của Tủ sách Kiến thức do Quỹ Thời báo Kinh tế Sài Gòn (Saigon Times Foundation - STF) chủ trương. Saigon Times Foundation là một tổ chức phi chính phủ, phi lợi nhuận được lãnh đạo nhóm Thời báo Kinh tế Sài Gòn (Saigon Times Group) và một số doanh nhân thành lập vào tháng 2-2002 nhằm mục tiêu hoạt động xã hội, hỗ trợ phát triển nguồn nhân lực và hỗ trợ sự nghiệp giáo dục, đào tạo, phục vụ cho sự nghiệp phát triển đất nước.

Saigon Times Foundation xây dựng Tủ sách Kiến thức nhằm phổ biến kiến thức, nhắm đến đối tượng sinh viên học sinh và tất cả những ai quan tâm, nhằm góp phần vào việc mở mang kiến thức tổng quát trong xã hội Việt Nam đương đại.

Tủ sách Kiến thức chủ trương xuất bản những cuốn sách kiến thức tổng hợp hoặc chuyên khảo nhằm cung cấp những tri thức cơ bản và cập nhật ở các lĩnh vực hoặc chuyên ngành

khác nhau, dưới dạng sách khổ nhỏ. Giá bán được tính toán thấp nhất sao cho phù hợp với khả năng tài chính của sinh viên học sinh, vì hoạt động của tủ sách không nhằm mục tiêu vì lợi nhuận.

Nội dung các cuốn sách trong tủ sách này sẽ bao gồm ba lĩnh vực chính sau đây: (1) khoa học kỹ thuật và khoa học tự nhiên, (2) khoa học xã hội, và (3) kinh tế học, quản trị học. Tủ sách sẽ xuất bản những cuốn sách do các tác giả người Việt viết, hoặc những cuốn dịch thuật hoặc tổng thuật.

Đối với mỗi cuốn sách được xuất bản, ngoài số lượng do nhà xuất bản phát hành, Saigon Times Foundation sẽ vận động các nhà mạnh thường quân tài trợ mua một số lượng đáng kể để tặng cho các thư viện các trường đại học và một số trường trung học trong cả nước.

Nhân dịp kỷ niệm lần thứ 6 ngày thành lập Saigon Times Foundation, Tủ sách Kiến thức hân hạnh được ra mắt quí độc giả với các tựa sách sau đây:

- ***Vật liệu tiên tiến: từ polymer dẫn điện đến ống than nano*** *- Trương Văn Tân*

- ***Kinh tế học về môi trường*** *- Philippe Bontems, Gilles Rotillon - Nguyễn Đôn Phước dịch*

- ***Khí hậu biến đổi*** *- S. Rahmstorf và Hans J. Schellnhuber - Trang Quan Sen dịch*

- ***Hoàng Sa, Trường Sa là của Việt Nam*** - *Nguyễn Nhã, Nguyễn Đình Đầu, Lê Minh Nghĩa, Từ Đặng Minh Thu, Vũ Quang Việt.*

Hy vọng Tủ sách Kiến thức sẽ góp phần nhỏ nhoi nào đó vào việc vun trồng và nuôi dưỡng vốn liếng tri thức cho xã hội Việt Nam ngày nay.

Ban chủ biên

Tủ sách Kiến thức
(Saigon Times Foundation)

LỜI NÓI ĐẦU

Nếu bạn không thể giải thích một sự việc một cách đơn giản dễ hiểu, thì bạn hiểu chưa đủ thấu đáo về nó.

(Albert Einstein)

Kể từ khi giáo sư Hermann Staudinger (Nobel Hóa học năm 1953) đưa ra khái niệm polymer (còn có tên là plastic, cao phân tử, chất dẻo, chất trùng hợp) vào năm 1920 và sau đó với sự đóng góp to lớn của giáo sư Paul J. Flory (Nobel Hóa học năm 1974) vào đầu thập niên 50 của thế kỷ trước, ngành khoa học polymer (polymer science) đã được thành hình với hai bộ môn rõ rệt: hóa học polymer (polymer chemistry) và vật lý polymer (polymer physics). Đồng thời, vật liệu polymer đã nghiễm nhiên trở thành một ngành học độc lập, cùng với kim loại, ceramic (gốm) làm nên ba cột trụ lớn trong vật liệu học (materials sciences). Từ các loại gia dụng bình thường đến sản phẩm công nghệ cao, thương phẩm chế tạo từ polymer càng ngày càng phổ cập trở nên vật dụng tiện nghi không thể thiếu trong cuộc sống hàng ngày.

Vừa là một bộ phận của Vật lý, vừa là một bộ phận của Hóa học, các công trình nghiên cứu khám phá về vật tính, cơ tính, phương pháp tổng hợp của polymer lặng lẽ đi qua cho đến năm 1976 khi polymer dẫn điện được phát hiện qua một sự tình cờ tại Tokyo Institute of Technology (Đại học Công nghiệp Đông Kinh, Nhật Bản) mà đỉnh cao là giải Nobel Hóa học năm 2000. Từ một vật cách điện thành một vật dẫn điện, polymer dẫn điện đã làm đảo lộn những hiểu biết kinh điển, xóa nhòa lằn ranh cách điện và dẫn điện, nhanh chóng trở thành một đề tài nghiên cứu cơ bản và ứng dụng trên nhiều lĩnh vực trong ba thập niên vừa qua.

Kế tiếp, cũng qua sự tình cờ, hai vật liệu khác liên tục được phát hiện trong vòng sáu năm là quả bóng đá fullerene C60 (1985) (Nobel hóa học năm 1996) và ống than nano (1991). Fullerene và ống than nano vừa là một cơn bão lốc làm rung chuyển cộng đồng nghiên cứu khoa học trên toàn thế giới, vừa là một luồng gió mới kích thích tư duy sáng tạo, nâng cao tri thức của các nhà khoa học và mang đến nhân loại nhiều tiềm năng áp dụng. Có thể nói là trong ba thập niên vừa qua, ba dạng vật liệu hữu cơ tiên tiến (advanced organic materials): polymer dẫn điện, fullerene và ống than nano, đã vực dậy và trẻ hóa ngành Hóa học hữu cơ, một môn học vốn dĩ lâu đời và đang bị thời gian xói mòn; đặt ra nhiều vấn đề mới trong ngành Vật lý cơ bản như sự chuyển hóa giữa kim loại và vật cách điện, sự truyền điện trong ống

than nano; xem sinh học như là nguồn tham khảo từ Mẹ thiên nhiên và cũng là cứu cánh cho các ứng dụng.

Mục đích của quyển Vật liệu tiên tiến: từ polymer dẫn điện đến ống than nano *là để giới thiệu đến bạn đọc những khái niệm cơ bản và các áp dụng của polymer dẫn điện, fullerene C60 và ống than nano. Những vật liệu này là đối tượng nghiên cứu khoa học đầy thú vị, nhiều thử thách và đa ngành bao gồm Vật lý học, Hóa học, Vật liệu học, Sinh học, Y học, Toán học và Tin học. Đây cũng là những vật liệu cơ bản quan trọng của thế kỷ 21 mang nhiều tiềm năng trong lĩnh vực vật liệu thông minh và công nghệ nano, đang thách thức và lăm le thay thế địa vị độc tôn của silicon trong các dụng cụ và linh kiện điện tử. Cũng như silicon trong nửa thế kỷ qua, những áp dụng của các vật liệu này sẽ chi phối và có ảnh hưởng cực kỳ sâu rộng đến cuộc sống đời thường của con người trong vài thập niên tới. Nhưng liệu các vật liệu hữu cơ này có thể tạo nên những kỳ tích như chất bán dẫn vô cơ silicon đã và đang cống hiến cho nhân loại? Hy vọng quyển sách này sẽ mang đến cho người đọc một dự phóng và vài giải đáp cơ bản.*

Đây không phải là quyển sách giáo khoa, nhưng nó có thể dùng như một tài liệu tham khảo và có thể những điều viết trong quyển sách này chưa xuất hiện trong các sách giáo khoa ở Việt Nam. Quyển sách được viết dưới dạng khoa học

phổ thông cho trình độ lớp 12 trung học và hai năm đầu đại học. Vì vậy, những khái niệm Hóa học, Vật lý phức tạp sẽ được giải thích bằng ngôn ngữ giản dị. Tôi chỉ dùng những phương trình toán học và phản ứng hóa học đơn giản khi thực sự cần thiết để tránh sự rườm rà và không làm quyển sách bị nặng nề. Khám phá khoa học cần phải được giải thích sao cho người bình thường có thể lý giải và cảm thông. Những công thức vĩ đại trong khoa học diễn tả các định luật thiên nhiên thường là những phương trình ngắn gọn và súc tích. Tuy nhiên, giải thích các khái niệm khoa học vừa khô khan vừa phức tạp bằng một ngôn ngữ giản dị không dễ. Tôi cố gắng sử dụng lời văn trong sáng, gợi hình, vui tươi, chỉ mong rằng các bài viết sẽ không khô như mái ngói mùa hè và không làm phí thì giờ người đọc. Nếu những điều này không đạt, xin độc giả lượng thứ.

Quyển sách được chia làm tám chương. Polymer dẫn điện được giới thiệu sơ lược và so sánh với polymer "cổ điển" cách điện trong Chương 1. Tuy nhiên, người đọc sẽ không khỏi có những thắc mắc cơ bản là tại sao một vật vốn cách điện bây giờ lại dẫn điện và cơ chế dẫn điện có phải là cơ chế đã biết trong kim loại? Để trả lời câu hỏi này, Chương 2 dùng khái niệm dải năng lượng điện tử (electronic energy band) để nhận diện "phần tử tải điện" (charge carrier) trong polymer, trình bày các nguyên nhân và cơ chế dẫn điện, đồng thời giải thích sự dẫn điện, cách điện và bán dẫn trong vật liệu. Chương 3 đề

cập đến các áp dụng của polymer dẫn điện như pin nạp điện, tụ điện, chống ăn mòn trong kim loại và bộ cảm ứng dựa trên các đặc tính của polymer dẫn điện. Những áp dụng quang điện tử (optoelectronics) liên quan đến sự tương tác giữa polymer dẫn điện và sóng điện từ như vi ba, tia hồng ngoại, ánh sáng thấy được và tia tử ngoại được mô tả ở Chương 4 qua các áp dụng của đèn phát quang, sự đổi màu điện học và vật liệu "tàng hình".

Chương 5 nói đến sự phát hiện của quả bóng đá fullerene C60, ống than nano, khảo sát cơ tính, điện tính và tiềm năng của hai vật liệu thuần carbon này. Chương 6 giới thiệu vật liệu phức hợp (composite) "cổ điển" rất phổ biến trên thương trường và sự phát triển của nanocomposite, một ứng dụng của ống than nano. Chương 7 và Chương 8 đề cập đến các vật liệu tiên tiến được dùng để chuyển hoán từ một dạng năng lượng này sang dạng năng lượng khác. "Cơ bắp nhân tạo" là đề tài của Chương 7 giải thích việc chuyển hoán từ điện năng sang cơ năng trong đó polymer dẫn điện và ống than nano là những vật liệu quan trọng. Mối quan tâm hàng đầu của nhân loại là năng lượng. Pin mặt trời chuyển hoán năng lượng mặt trời ra điện năng là đề tài của Chương 8 "Mặt trời của chúng ta". Ở đây, ta sẽ thấy sự đóng góp của composite giữa polymer dẫn điện và fullerene C60 trong việc biến năng lượng mặt trời thành điện năng. Những thành quả to lớn của silicon - một vật liệu thần kỳ của thế kỷ 20 -

trong sự phát quang (Chương 4) và pin mặt trời (Chương 8) và những cơ chế của các ứng dụng quang điện tử này được giải thích tỉ mỉ để người đọc có một khái niệm tổng quát và có thể so sánh với vật liệu hữu cơ. Quyển sách được kết thúc ở Chương 8 như những nốt nhạc cuối cùng của một bản giao hưởng, cho người đọc một niềm lạc quan về triển vọng của năng lượng mặt trời.

Quyển sách này như một đóng góp nhỏ bé cho quê hương được viết để truyền đạt những thông tin khoa học hữu ích và thú vị đến độc giả trong nước. Tôi hy vọng rằng những điều viết trong quyển sách sẽ mang đến các bạn đọc trẻ những chủng tử tri thức đợi dịp để phát triển thành vườn hoa trí tuệ khoa học muôn màu sắc, đâu đó sẽ có những đại thụ làm rợp bóng thế giới.

Tôi xin cảm ơn chị Võ Thị Diệu Hằng, chủ biên mạng www.vietsciences.free.fr; anh Trần Thanh Việt, chủ biên mạng www.erct.com của Exryu cựu sinh viên du học tại Nhật Bản và anh Phương Tôn, chủ biên mạng www.khoahoc.net đã kiên nhẫn hiệu đính và đăng tải các bài viết của tôi từ nhiều năm qua mà bây giờ là các chương sách. Các anh chị là những anh hùng "hậu trường" không ngại bỏ ra quĩ thời gian quí báu của mình thực sự biểu dương tinh thần vô vị lợi để dàn dựng, thiết lập các trang điện tử giáo dục có giá trị cho việc phổ biến học thuật và văn hóa đến người Việt trên toàn thế giới. Tôi cũng xin cảm tạ những

khích lệ chân thành, phản hồi xây dựng đến các bài viết trên mạng, những lời chúc phúc từ bạn bè thân thiết trong, ngoài nước cũng như độc giả gần xa chưa bao giờ biết mặt.

Cuối cùng, tôi xin cảm ơn anh Trần Hữu Quang (tiến sĩ xã hội học) trong việc gợi ý, khuyến khích và giúp đỡ tôi trong việc xuất bản quyển sách đến bạn đọc Việt Nam. Hai cuộc gặp gỡ với anh Quang trên bàn điểm tâm của trường Đại học Cần Thơ dù sơ giao nhưng đã cho một tình cảm như gặp lại "cố tri", dù ngắn ngủi nhưng tạo cho tôi cơ hội để thực hiện một hoài vọng đã ấp ủ từ bao năm nay.

Melbourne, mùa hoa Thủy tiên

Ngày 29 tháng 8, 2007

Trương Văn Tân

1

Sơ lược về polymer và polymer dẫn điện

Lôgic đưa bạn từ A đến B.
Sự tưởng tượng đưa bạn đến khắp mọi nơi.

(Albert Einstein)

Polymer, trong từ ngữ thông thường còn được gọi là nhựa, chất dẻo hay plastic. Polymer có tên khoa học là "chất trùng hợp" và còn được gọi theo từ Hán Việt là "cao phân tử" từ chữ Nhật "kobunshi". Nó hiện hữu khắp nơi, trong ta, xung quanh ta. Polymer là những mạch phân tử gồm hàng ngàn, chục ngàn phân tử đơn vị (gọi là monomer) kết hợp lại giống như những mắt xích. Mỗi phân tử đơn vị là một mắt xích. Cao su, cellulose trong thân cây, protein trong sinh vật, thực vật là những polymer thiên nhiên. Vào những năm hai mươi của thế kỷ trước, các nhà hóa học biết cách tổng hợp và sản xuất những polymer

nhân tạo hay là plastic. Các loại polymer ngày nay trở thành những vật liệu hữu dụng, cực kỳ quan trọng không thể thiếu trong cuộc sống hiện đại. Thử nhìn xung quanh, ta có tơ sợi làm nên vải vóc, chai nước ngọt, keo dán, bao nhựa, thùng chứa nước, vỏ máy tivi, bàn phím máy vi tính v.v... tất cả đều là polymer.

Nếu A là đơn vị phân tử, phản ứng trùng hợp (polymerization) sẽ cho ra một "xích" polymer có dạng

.....AAAAAAAAAAAAAAAAAAAAA.....

Trong đó hàng ngàn, hàng chục ngàn đơn vị A được nối lại với nhau bằng nối hóa học. Nếu A là phân tử ethylene thì ta có polyethylene; propylene thì polymer sẽ là polypropylene v.v... Ngoài ra, các nhà hóa học còn có thể tạo ra những phản ứng trùng hợp giữa hai monomer A và B để tổng hợp copolymer có mạch phân tử chứa A và B. Tùy vào điều kiện phản ứng, A và B có thể liên kết một cách hỗn loạn (random),

.....AAABABBABABBBAABABBBBAABBBAB.....

hoặc theo một thứ tự nhất định,

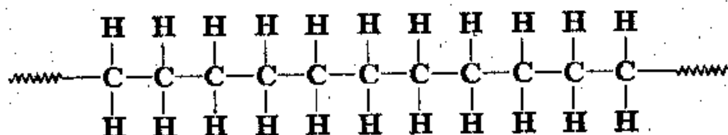
....ABABABABABABABABABABABAB.....

hoặc theo từng mảng,

.....AAAAAAAABBBBBBBBBBAAAAAAAAAAABBBBBB....

hoặc AAAAAAAAAAA là thân polymer và BBBBBB là nhánh, như thân cây và nhánh cây. Đương nhiên, những cấu trúc phân tử này đưa đến những vật tính (physical properties) và cơ tính (mechanical properties) khác nhau. Các nhà hóa tổng hợp có thể thiết kế các copolymer với nhiều cấu trúc khác nhau đáp ứng những đòi hỏi cho từng ứng dụng.

Polyethylene (PE) là một polymer đơn giản nhất, nguyên liệu chính làm những túi nhựa gia dụng và có lẽ là một vật liệu thường thấy trong cuộc sống hàng ngày. PE có cấu trúc như sau,



Hình 1.1: Cấu trúc polyethylene

Một đặc tính chung quan trọng của polymer là không dẫn điện. Thật vậy, polymer thường được dùng làm vật cách điện rất hữu hiệu. Chẳng hạn như poly(vinylchloride) (PVC), PE là vật liệu được dùng để bọc lõi dây điện, và còn rất nhiều polymer thông dụng khác được sử dụng vì tính cách điện của nó.

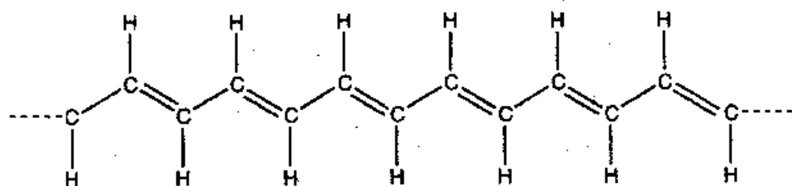
Trong ý nghĩa polymer/plastic là một chất cách điện, thuật ngữ "polymer dẫn điện" có thể làm người đọc ngỡ

ngàng đến độ buồn cười vì nó vượt ngoài sự tưởng tượng trong những sinh hoạt thông thường. Thật ra, ba mươi năm trước, các nhà khoa học đã tổng hợp polymer và làm cho nó dẫn điện. Năm 2000, Hàn lâm viện Khoa học Thụy Điển đã trao giải Nobel Hóa học cho Shirakawa, MacDiarmid và Heeger cho sự khám phá và phát triển polymer dẫn điện (electrically conducting polymers) (Hình 1.2).



Hình 1.2: Từ trái qua phải: các giáo sư Alan Heeger, Alan MacDiarmid (qua đời tháng 2-2007) và Shirakawa Hideki (Courtesy: Intelligent Polymer Research Institute, University of Wollongong, Australia).

Năm 1975, một phát hiện có tầm mức thời đại xảy ra một cách âm thầm tại trường Tokyo Institute of Technology (Tokyo Kogyo Daigaku, Đại học Công nghiệp Đông kinh, Nhật Bản). Tiến sĩ Shirakawa Hideki, giảng viên của trường, là một chuyên gia về tổng hợp polyacetylene (PA) theo phương pháp thổi khí acetylene qua một chất xúc tác. Acetylene là một chất khí người ta thường dùng để hàn gió đá. Phương pháp dùng thể khí để tổng hợp cho ra một thể rắn (trong trường hợp này là polymer) là một phương pháp công nghệ thông dụng để hình thành polyethylene (PE) và polypropylene (PP). Hai polymer này được tổng hợp bằng cách thổi khí ethylene hoặc propylene vào chất xúc tác Ziegler - Natta (tên của hai nhà phát minh) [1]. PE và PP là hai polymer được gia dụng hóa dùng cho bao nhựa, ống chích y khoa và nhiều dụng cụ polymer trong sinh hoạt hàng ngày. Shirakawa theo phương pháp này để tổng hợp bột PA (Hình 1.3).



Hình 1.3: Cấu trúc polyacetylene.

1. Công thức hóa học của chất xúc tác Ziegler-Natta: ($Ti(OC_4H_9)_4$ – $Al(C_2H_5)_3$).

Một sự kiện tình cờ xảy ra gây ra bởi một sự lầm lỡ trong phòng nghiên cứu Shirakawa. Một anh nghiên cứu sinh người Hàn Quốc trong quá trình tổng hợp PA lơ đễnh thế nào quên lời căn dặn của ông, đã dùng chất xúc tác có nồng độ 1.000 lần lớn hơn độ qui định. Anh du học sinh này cũng tổng hợp được PA nhưng không phải ở dạng bột đen trong điều kiện bình thường mà ở dạng phim màu bạc có thể kéo giãn như bao nhựa và mang tính đàn hồi. Từ năm 1955 cho đến khi sự kiện "lầm lỡ" xảy ra, người ta chỉ có thể tổng hợp được PA dưới dạng bột đen. Dạng bột gây nhiều khó khăn cho việc phân tích và định lượng vật tính, điện tính và quang tính của vật liệu này. PA của Shirakawa ở dạng phim mặc dù chưa dẫn điện nhưng đã tạo ra một bước đột phá rất ngoạn mục.

Sự kiện này cơ hồ như bị bỏ quên cho đến một năm sau (1976) khi giáo sư Alan MacDiarmid (Đại học Pennsylvania) đến viếng phòng thí nghiệm Shirakawa. MacDiarmid ngắm nghía tấm phim PA lạ lùng này và sau đó mời Shirakawa sang Pennsylvania cộng tác một năm. Trong khoảng thời gian này, cái sản phẩm gây ra bởi sự vô ý được đem ra khảo nghiệm trở lại. Cùng với sự cộng tác của Giáo sư Vật lý Alan Heeger, phim PA được cho tiếp xúc (exposure) với khí iodine (I_2). Khí iodine được hấp thụ vào PA dưới dạng ion làm tăng độ dẫn điện

của PA đến một tỷ lần. Quá trình tiếp xúc với iodine gọi là doping và iodine là dopant của PA. Sau bước nhảy một tỷ lần, PA từ trạng thái là vật cách điện trở thành một vật dẫn điện. Polymer dẫn điện ra đời. Kỳ tích tăng độ dẫn điện của phim PA nhảy vọt một tỷ lần qua một quá trình tiếp xúc (doping) cực kỳ đơn giản với khí iodine xóa mờ lằn ranh phân biệt chất dẫn điện (kim loại), chất bán dẫn (silicon) và chất cách điện (polymer thông thường). Bởi vì, tùy vào nồng độ của iodine trong PA, người ta có thể điều chỉnh độ dẫn điện từ chất cách điện đến chất dẫn điện một cách dễ dàng.

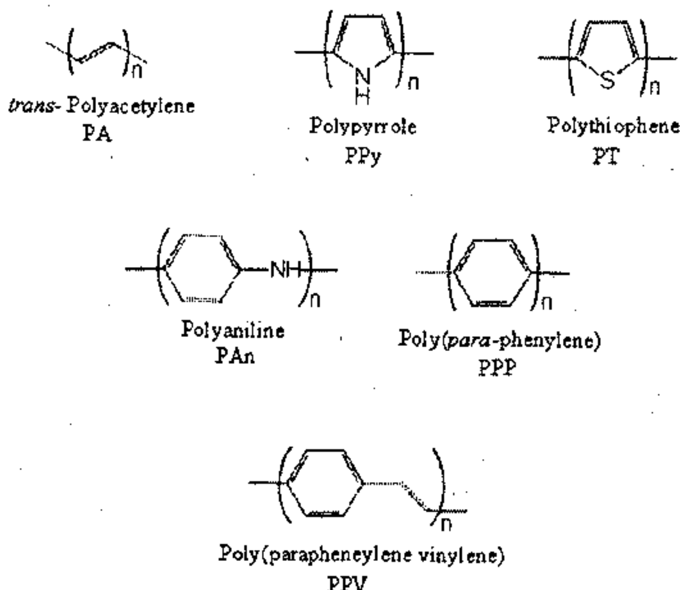
Những thuật ngữ "dopant" và "doping" được vay mượn từ công nghệ chất bán dẫn (thí dụ: silicon), mặc dù tính chất của dopant, và quá trình doping của chất bán dẫn và polymer dẫn điện hoàn toàn khác nhau. Doping trong silicon là một quá trình vật lý, trong khi "doping" trong polymer dẫn điện xảy ra theo một phản ứng hóa học hay điện hóa (electrochemistry). Lượng dopant trong silicon chỉ ở vài phần triệu, so với 30-50 % lượng dopant trong polymer dẫn điện.

Ở những năm đầu của thập niên 1980, một cuộc chạy đua diễn ra giữa các nhà khoa học khắp nơi trên thế giới để nâng cao độ dẫn điện của PA đến mức độ dẫn điện của đồng. Đây là cuộc chạy đua mang tính hiếu kỳ hơn là

thực dụng. Sự khác biệt giữa độ dẫn điện của chất cách điện và chất dẫn điện là một khoảng cách cực kỳ bao la. Những polymer cách điện tốt như PE, PVC, polystyrene, nylon có độ dẫn điện trong khoảng 10^{-18} S/cm [2]; chất dẫn điện tốt như đồng hoặc bạc đạt đến 10^6 S/cm. PA sau khi được dope với ion iodine (I_3^-) có độ dẫn điện khoảng 10^5 S/cm, là một polymer có độ dẫn điện cao nhất trong các polymer dẫn điện. Khi được kéo dãn, PA có thể đạt đến 10^6 S/cm gần đến trị số của đồng. Tiếc rằng, PA không có giá trị cho những ứng dụng thực tiễn bởi vì PA bị oxit hóa trong không khí. Thậm chí trong chân không, PA cũng tự suy thoái (self degradation). Oxit hóa và sự suy thoái đưa đến việc giảm độ dẫn điện. Một vật liệu không có tính bền đối với môi trường xung quanh (environmental stability) khó có thể trở thành những vật liệu hữu ích mang tính thực dụng.

Sau một năm làm việc với MacDiarmid và Heeger, Shirakawa trở lại Nhật Bản giảng dạy và nghiên cứu tại Đại học Tsukuba. Ông tiếp tục nghiên cứu PA cho đến khi về hưu. MacDiarmid và Heeger đặt trọng tâm nghiên cứu vào polyaniline (PAn). Ngoài ra, polypyrrole (PPy) và polythiophene (PT) là hai loại polymer quan trọng

2. S = Siemen, là đơn vị của độ dẫn điện, đảo nghịch của Ohm (S = 1/Ω).



Hình 1.4: Cấu trúc của những polymer dẫn điện quan trọng. Trong dấu ngoặc là đơn vị phân tử (monomer), n là số đơn vị monomer có giá trị hàng ngàn hay hàng chục ngàn.

khác được khảo sát có hệ thống trong 30 năm qua. Thật ra, PPy dẫn điện đã được một nhóm nghiên cứu tại Australia (CSIRO) phát hiện vào năm 1963. PPy của nhóm này trộn lẫn với iodine trong quá trình tổng hợp, cho ra một hỗn hợp có độ dẫn điện 1 S/cm. Họ không nghĩ được khái niệm doping mà trong đó iodine là nguyên nhân của sự dẫn điện. Tiếc thay, họ viết ba bài báo cáo đăng trên *Australian Journal of Chemistry* rồi đình chỉ công việc vì ngỡ là chất tạp không quan trọng! PAn,

PPy và PT là những polymer có độ bền tốt hơn PA nên có thể dùng trong những ứng dụng thực tiễn. Độ dẫn điện của các polymer này không cao như PA, tùy điều kiện tổng hợp độ dẫn điện có thể điều chỉnh trong khoảng 0,1 S/cm đến 1.000 S/cm. Hình 1.4 cho thấy cấu trúc của những polymer dẫn điện quan trọng đã được tổng hợp trong vài thập niên gần đây.

Như vậy, trên cơ sở nào polymer lại có thể dẫn điện? Cơ chế dẫn điện có giống kim loại hay không? Đặc điểm của polymer dẫn điện là những nối carbon liên hợp (conjugation bond), - C = C - C = C -; đây là sự nối tiếp của nối đơn C - C và nối đôi C = C. PA, PAn, PPy và PT đều có đặc điểm chung này trong cấu trúc cao phân tử (Hình 1.3 và 1.4). Đặc điểm thứ hai là sự hiện diện của dopant. Iodine là một thí dụ điển hình trong PA. Hai đặc điểm này làm polymer trở nên dẫn điện. Dopant có thể là những nguyên tố nhỏ như iodine (I), chlorine (*Cl*), những hợp chất vô cơ hoặc hữu cơ miễn là những chất này có thể nhận điện tử (electron acceptor) cho ra những ion âm (anion) để kết hợp với mạch carbon của polymer. Dopant cũng có thể là ion dương (cation).

Trong kim loại sự dẫn điện xảy ra là do sự di động của các điện tử tự do (free electron) giữa hai điện thế khác nhau. Dòng điện tử tự do mang điện âm (-) này di động

sinh ra dòng điện đi từ hiệu thế cao đến thấp như một dòng nước chảy từ chỗ cao đến chỗ thấp. Vì vậy, điện tử tự do trong kim loại được gọi là phần tử tải điện (charge carrier). Gỗ, đá và những polymer thông thường khác là chất cách điện vì không có những hạt tải điện. Sự dẫn điện, bán dẫn và cách điện được giải thích rõ ràng qua khái niệm khe dải năng lượng (energy band gap) trong vật lý chất rắn (solid state physics).

Như vậy những phần tử tải điện, nguyên nhân chính gây ra dòng điện trong polymer dẫn điện là ai? Có phải là những điện tử tự do mang điện âm giống như kim loại hay không? Câu trả lời là "Không". Để trả lời câu hỏi cơ bản này, chúng ta hãy trở lại quá trình doping của PA. Khí iodine, I_2, kết hợp với polyacetylene (PA) dưới dạng anion I_3^-. Để trung hòa âm tính của anion iodine, carbon của polymer PA sẽ xuất hiện điện tích dương (+). Đây là một quá trình tự nhiên xảy ra trong vạn vật. Khi một vật trung tính (neutral) bị một vật mang điện xâm nhập, trong điều kiện thuận lợi vật thể này sẽ tự "phản ứng" bằng cách sản xuất điện đối nghịch để bảo tồn cái trung tính cố hữu của mình.

Nói một cách chính xác hơn, trong quá trình tiếp xúc giữa PA và iodine, iodine nhận 1 điện tử trong 2 điện tử của nối π (pi) từ PA trở thành anion I_3^-, gây ra 1 "lỗ trống"

mang điện tích dương (+) và 1 điện tử π còn lại (ký hiệu •) trên mạch PA. Lỗ trống (+) và điện tử (•) xuất hiện trên mạch PA gọi là polaron trong vật lý. Một cặp polaron (+ +) là bipolaron. Quang phổ học (spectroscopy) xác nhận rằng khi có một dòng điện được áp đặt vào polymer dẫn điện, polaron và bipolaron di động giữa hai điện thế khác nhau. Nói một cách khác, tương tự như điện tử tự do trong kim loại, polaron và bipolaron là phần tử tải điện cho sự truyền điện trong polymer dẫn điện.

Kể từ khi polymer dẫn điện được phát hiện, những vật liệu này trở thành một đề tài nghiên cứu cơ bản rất phong phú cho các nhà nghiên cứu Vật lý, Hóa học, Vật liệu học, Điện học và cả Sinh học. Ngoài những đề tài nghiên cứu mang tính hàn lâm nhằm thỏa mãn sự tò mò của các nhà khoa học, những cơ quan nghiên cứu của các doanh thương khắp nơi trên thế giới đã cố gắng biến polymer dẫn điện thành những áp dụng cụ thể trong đời sống hoặc áp dụng quân sự. Từ năm 1996 đến 2000 có hơn 2.000 báo cáo phát minh (patents), 8.000 báo cáo khoa học liên quan đến polymer dẫn điện. Những báo cáo này công bố các phương pháp tổng hợp những polymer dẫn điện mới, cơ chế dẫn điện và những khả năng áp dụng của vật liệu này. Hiện nay có hơn 40 tạp chí khoa học quốc tế liên quan đến polymer dẫn điện.

Việc biến polymer dẫn điện thành những sản phẩm hữu dụng là một chuyện tất nhiên vì nó có thể thay thế kim loại hay những chất bán dẫn, điển hình là silicon. Có hơn 100 đề nghị cho những áp dụng cụ thể đã và đang được nghiên cứu để chế biến thành các sản phẩm thương mãi. Mười năm trước đây, hãng Bridgestone - Seiko đã cho ra loại pin nạp điện (rechargeable battery) cỡ đồng xu với điện cực PAn, được dùng trong máy tính tay hay máy ảnh. Gần đây Mitsubishi đã tung ra thị trường những siêu tụ điện (supercapacitor) rất thông dụng trong điện thoại di động. PPy là vật liệu chính trong những siêu tụ điện này vì PPy có mật độ tụ điện rất cao.

Polymer dẫn điện còn dùng làm vật liệu cho những bộ cảm ứng (sensor). Polymer dẫn điện khi tiếp xúc với hóa chất chẳng hạn như hơi rượu, độ dẫn điện sẽ thay đổi một cách có hệ thống. Nhờ vậy người ta có thể phân biệt được brandy thật và brandy có pha vài phần trăm nước lã. Một nhóm nghiên cứu tại Pháp đã phát minh ra bộ cảm ứng dùng polymer dẫn điện, đo được chính xác lượng đường trong máu. Trong những năm gần đây, các nhà nghiên cứu trên thế giới bỏ nhiều công sức để tổng hợp những chất polymer dẫn điện có thể "ngửi" được chất nổ TNT cho việc dò mìn (land mine). Tuy nhiên cho đến nay thì vẫn chưa "qua mặt" lỗ mũi của chú khuyển nhà mình!

Polymer dẫn điện lại có hoạt tính điện hóa (electro-acivity). Đặc tính này đưa đến ứng dụng chống ăn mòn (anti-corrosion) trong kim loại. Hóa chất chống ăn mòn hữu hiệu nhất là chromate. Tuy nhiên đây là chất mang nhiều độc tính gây ung thư. Tổng ngân khoản dùng để chống ăn mòn chỉ riêng tại Mỹ cũng lên gần 100 tỷ đô-la hàng năm. Vì vậy, việc thay thế chromate với một hóa chất khác là một việc làm bức thiết trong giới công nghệ. Công ty Ormecon (Đức) đã đi tiên phong trong việc dùng polymer dẫn điện trong việc chống ăn mòn trong sắt hoặc nhôm. Người viết cũng đã tổng hợp polymer dẫn điện chống ăn mòn trong magnesium. Magnesium là một chất dễ bị ăn mòn nhất trong tất cả các kim loại.

Polymer dẫn điện mà điển hình là poly (paraphenylene vinylene) (PPV) có thể làm phát quang (luminescence) với nhiều màu sắc khác nhau giống như tinh thể lỏng (liquid crystal). Hiện nay, những màn hình tinh thể lỏng có độ dày trên dưới 10 cm dùng cho máy vi tính và tivi là món hàng đang được ưa chuộng trên thị trường điện tử. Seiko - Epson (Nhật Bản) và Samsung (Hàn Quốc) đang chế tạo những màn hình mềm, cực mỏng dùng polymer dẫn điện với một hy vọng là màn hình này có thể thay thế màn hình tinh thể lỏng trong một tương lai gần.

Polymer dẫn điện có thể hấp thụ vi ba (microwave absorption). Vi ba là sóng điện từ có độ dài sóng ở đơn vị

cm và tần số ở giga-hertz (GHz). Thí dụ, lò vi ba (microwave oven) gia dụng có sóng điện từ ở tần số 2,45 GHz. Vi ba được dùng trong radar dân sự và quân sự ở nhiều tần số khác nhau. Độ dẫn điện của polymer dẫn điện có thể điều chỉnh để "hút" radar ở những tần số khác nhau. Khái niệm này đưa đến cách thiết kế vật liệu "tàng hình". Độ dẫn điện có thể được điều chỉnh thật thấp biến polymer dẫn điện thành polymer cách điện. Khi ở trạng thái cách điện thì radar sẽ bị phản hồi (reflection). Như vậy, chúng ta có một vật liệu hư hư thật thật. Chiến lược gia Tôn Tử vào thời Xuân Thu Chiến Quốc (2.500 năm trước) đã từng bảo "Việc binh là việc giả dối", mà polymer dẫn điện có thể dùng vào "việc giả dối" một cách tài tình. Trong thời bình, vật liệu này được biến thành vật cách điện có thể xử sự như một vật liệu "ngu si" phản hồi radar của đối phương. "Thánh nhân giả khù khờ". Trong thời chiến, do sự điều chỉnh nâng cao độ dẫn điện vật liệu trở nên "thông minh" hấp thụ radar. Kết quả là trên màn hình radar của đối phương, ta sẽ "hiện hình" trong thời bình và "tàng hình" trong thời chiến!

Trên đây là những thí dụ cụ thể nêu lên các đặc tính hữu dụng của polymer dẫn điện. Chi tiết sẽ được bàn kỹ ở những chương sau. Một khám phá tình cờ xảy ra tại Tokyo Institute of Technology 30 năm trước đã đưa đến nhiều áp dụng trong đời sống thường nhật. Phải nói đây

là một món quà trời cho và cũng là một trong những sự kiện hi hữu trong lịch sử khoa học. Sự phát hiện polymer dẫn điện là do sự đóng góp đồng đều giữa các nhà hóa học (MacDiarmid, Shirakawa) và nhà vật lý (Heeger). Các nhà nghiên cứu khoa học thường đùa rằng *"Các ông hóa học chế ra vật liệu phẩm chất tốt nhưng dùng phương pháp tồi; các ông vật lý chế ra vật liệu phẩm chất tồi nhưng dùng phương pháp tốt"*. Dù chỉ là lời nói bông đùa nhưng cũng phản ảnh một phần sự thật. Tuy nhiên, việc nghiên cứu polymer dẫn điện trong 30 năm nay, fullerene C60 và ống than nano trong hai thập niên gần đây cho thấy sự hợp tác rất hữu hiệu giữa các nhà hóa học và vật lý. Họ đã bổ sung cho nhau và đưa nghiên cứu khoa học theo chiều hướng liên ngành và đa ngành, điều mà 100 năm trước người ta không bao giờ nghĩ đến.

Đầu thế kỷ thứ 20 đã được đánh dấu bằng những lý thuyết vĩ đại trong vật lý như thuyết tương đối của Einstein, nguyên lý bất định của Heisenberg, phương trình sóng Schrödinger, tính nhị nguyên của sóng và hạt v.v... Những lý thuyết này đã giải thoát con người ra khỏi lối suy luận cổ điển của cơ học Newton và nâng cao trình độ tư duy con người trong việc khám phá bí ẩn trong những cái nhỏ nhất như nguyên tử và những cái to nhất như vũ trụ. Cuối thế kỷ 20 được đánh dấu bằng sự trưởng thành của vật liệu học (materials sciences) điển hình là

chất bán dẫn silicon và những thành quả của công nghệ silicon, sự xuất hiện vật liệu hữu cơ như polymer dẫn điện, fullerene C60 và gần đây ống than nano.

Những năm đầu của thế kỷ 21 cho thấy sự hình thành nền công nghệ nano (nanotechnology) mà người ta có thể tạo ra những trang cụ (device) ở thứ nguyên nanomét (= 10^{-9} m) với kích thước nhỏ gần bằng nguyên tử hay phân tử. Những vật liệu hữu cơ chắc chắn sẽ là những vật liệu cơ bản đóng góp vào sự thành công của nền công nghệ nano mang tính đột phá với tiềm năng sâu rộng này.

2

Điện tử π và polymer dẫn điện

Chém cha cái số hoa đào
Gỡ ra rồi lại buộc vào như không

("Truyện Kiều", Nguyễn Du)

2.1 Dẫn nhập

Cơ chế dẫn điện của polymer dẫn điện là một khái niệm mới. Nó không tuân theo cơ chế cổ điển của kim loại. Nhưng dù là khái niệm mới hay cơ chế cũ, cách lý giải những hiện tượng dẫn điện vẫn phải dựa vào một nền tảng chung và thống nhất. Đó là những kiến thức cơ bản trong hóa lý, về vân đạo nguyên tử, vân đạo phân tử, các loại liên kết hóa học (chemical bonding) giữa các nguyên tố và các mức năng lượng điện tử được thành hình trong quá trình kết hợp. Cốt lõi của những kiến thức này là các khái niệm trong vật lý chất rắn và cơ học lượng tử. Giải thích một khái niệm mới bằng một ngôn

ngữ giản dị không dễ, nhưng nếu dùng những khái niệm đã biết để dẫn đến khái niệm chưa biết có lẽ sẽ làm người đọc thoải mái hơn. Chương này được viết theo chiều hướng đó.

2.2 Điện tử π trong nối liên hợp

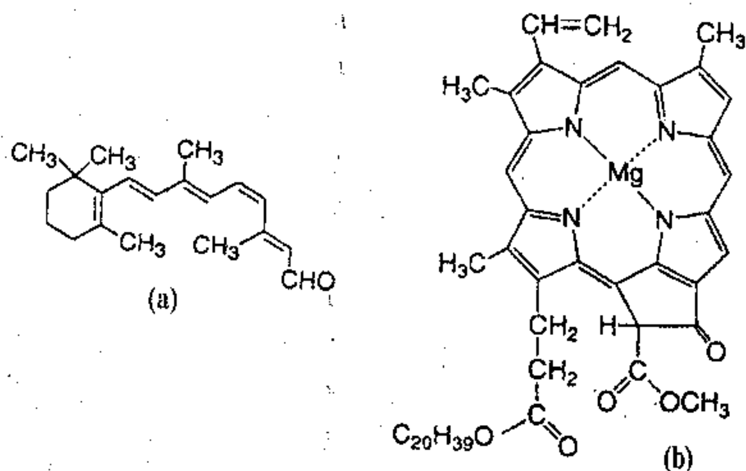
Nối đôi của polyacetylene (PA) biểu hiện sự khác biệt cấu trúc phân tử giữa polyethylene (PE) và PA (Hình 1.1 và 1.3). Các nối trong PE là liên kết cộng hóa trị do sự tạp chủng giữa 1 vân đạo σ và 3 vân đạo p (= 4 vân đạo tạp chủng sp^3) cho ra 4 nối σ (sigma) rất bền xung quanh nguyên tố carbon (2 nối C - H, 2 nối C - C), điện tử của nối σ được gọi là điện tử σ [1]. Trong PA, do tạp chủng giữa 1 vân đạo s và 2 vân đạo p (= 3 vân đạo tạp chủng sp^2) cho ra 3 nối σ (1 nối C - H, 2 nối C - C) và 1 nối π (pi) do của vân đạo p_z của hai nguyên tố kề nhau tạo thành. Vì vậy, thực chất của nối đôi C = C là do 1 nối σ và 1 nối π.

Liên kết π không bền, có nghĩa là điện tử π có nhiều hoạt tính hóa học, sẵn sàng phản ứng nếu có điều kiện thích hợp. Điện tử π, nhất là điện tử π trong các nối liên

---

1. Xem thêm các sách giáo khoa hóa học về vân đạo và vân đạo tạp chủng. Ở quĩ đạo ngoài cùng của nguyên tố carbon, có 1 vân đạo s và 3 vân đạo p (p_x, p_y và p_z). Khi sự tạp chủng xảy ra giữa s và p_x, p_y, p_z, ta có 4 vân đạo tạp chủng sp^3. Khi s chỉ tạp chủng với 2 vân đạo p, ta chỉ có 3 vân đạo tạp chủng sp^2; vân đạo còn lại (ví dụ: p_z) không bị tạp chủng. Khi 2 nguyên tố carbon tiếp cận, vân đạo p_z của carbon 1 sẽ kết hợp vân đạo p_z của carbon 2 tạo ra kết hợp π.

hợp, như ta sẽ thấy ở những chương sau cho nhiều hiện tượng và áp dụng thú vị. Vì không bền nên chỉ cần một năng lượng nhỏ cũng đủ kích hoạt điện tử π sang một trạng thái khác. Ngay trong sinh vật và thực vật, điện tử π cho nhiều biến đổi kỳ diệu. Mắt của các sinh vật kể cả con người có một loại enzyme gọi là retinene ở võng mạc của mắt. Retinene có cấu trúc nối liên hợp - C = C - C = C - (Hình 2.1). Điện tử π của retinene chỉ cần năng lượng nhỏ như năng lượng ánh sáng là có thể biến chuyển hình dạng phân tử retinene, trạng thái điện tử và điện tính của retinene, gây ra một tín hiệu truyền đến não bộ và làm cho ta thấy được.



Hình 2.1: Cấu trúc (a) retinene và (b) chlorophyll

Thực vật có diệp lục tố (chlorophyll), cho ta màu xanh của lá. Cấu trúc của diệp lục tố cũng là một cấu trúc nối liên hợp (Hình 2.1). Dưới ánh sáng mặt trời, các điện tử π được kích hoạt để hiện tượng quang hợp xảy ra. Diệp lục tố trở thành một chất xúc tác biến khí CO_2 và nước trong không khí thành đường glucose và thải ra oxygen. Glucose là nguồn năng lượng chính của thực vật. Glucose có thể trùng hợp để biến thành tinh bột trong trái cây, các loại củ và ngũ cốc. Ngoài ra, heme trong hồng huyết cầu là phân tử vòng có nối liên hợp và chứa nguyên tố sắt. Chức năng của heme là tải oxygen để nuôi dưỡng các tế bào. Có thể nói rằng nối liên hợp một cách gián tiếp đóng một vai trò cực kỳ quan trọng để duy trì sự sống của toàn thể thực vật và sinh vật trên quả địa cầu.

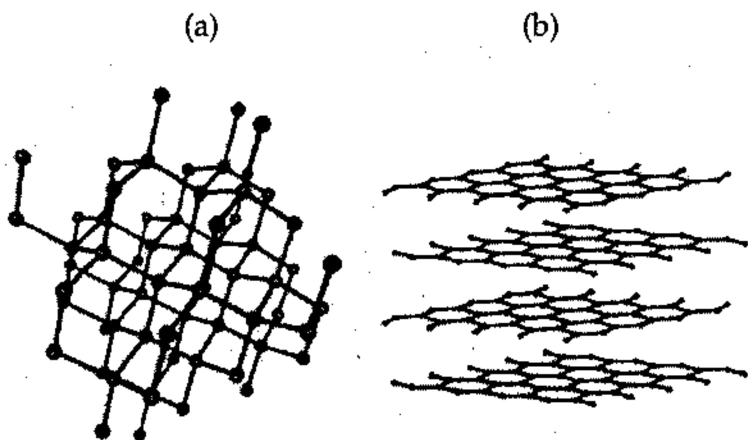
Chất dẫn điện và chất cách điện khác nhau ở chỗ dòng điện có thể truyền qua vật chất đó được hay không. Vật chất là tập hợp của nhiều nguyên tử. Sự truyền điện của vật chất tùy thuộc vào bản chất và cách liên kết của các nguyên tử. Kim loại được liên kết tạo ra những điện tử tự do. Những điện tử này là phần tử tải điện. Khi có điện áp, điện tử di động và dòng điện xuất hiện. Vì một lý do nào đó những điện tử không còn di động được nữa thì dòng điện biến mất. Như đã đề cập ở Chương 1, dòng chảy của phần tử tải điện (trong trường hợp kim loại là điện tử)

như là dòng nước. Khi nước bị đóng băng, ta không có dòng nước. Khi băng tan, dòng nước xuất hiện.

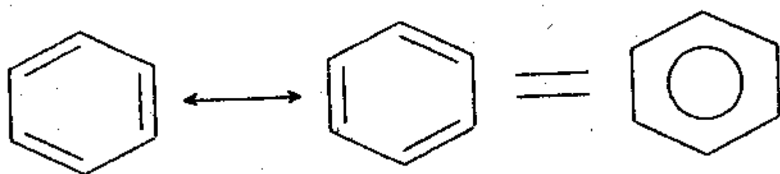
Một thí dụ về sự di động tự do của điện tử là sự khác biệt về đặc tính dẫn điện giữa than chì (graphite) và kim cương. Cùng được tạo thành từ nguyên tố carbon, than chì là vật dẫn điện nhưng kim cương là vật cách điện tuyệt vời. Than chì được dùng làm lõi bút chì, rất mềm và rẻ tiền. Kim cương là đá quí có độ cứng cao nhất trong các vật liệu, được dùng làm đồ trang sức cho các bậc mệnh phụ từ khi con người biết làm đẹp. Nếu ta dùng một điện trở kế đặt vào hai đầu bút chì thì ta sẽ đo được điện trở trong khoảng 10 -50 Ω (Ohm). Điện trở than chì cao hơn kim loại nhưng vẫn là vật dẫn điện tốt (điện trở càng thấp thì độ dẫn điện càng cao).

Để hiểu rõ sự khác biệt một trời một vực điện tính giữa than chì và kim cương, ta hãy quan sát cấu trúc của hai vật liệu này. Than chì là một tập hợp của nhân benzene liên kết thành những mảng hình tổ ong chồng chập lên nhau (Hình 2.2). Các sách hóa hữu cơ đều cho biết một điều cơ bản là điện tử π di động tự do trong nhân benzene do sự chuyển vị (delocalization) gây ra bởi hiệu ứng cộng hưởng. Ta không còn phân biệt được nối đơn hay nối đôi vì điện tử p di chuyển tự do và phân bố đều trong nhân (Hình 2.3). Trạng thái này là trạng thái bền nhất của benzene vì ở năng lượng thấp nhất. Khi các nhân benzene kết hợp lại tạo

thành những mảng tổ ong của than chì, các điện tử π tạo thành những "đám mây" dải rộng, di chuyển tự do trên mặt phẳng của tổ ong. Những điện tử tự do này, giống như kim loại, là nguyên nhân của sự dẫn điện trong than chì. Ngược lại, trong kim cương những tổ ong này được liên kết bằng những nối tạo ra một tinh thể ba chiều (Hình 2.2), ta không còn những đám mây điện tử di động tự do. Vì "dòng sông" điện tử bây giờ đã bị đóng băng, kim cương là vật cách điện.



Hình 2.2: (a) Kim cương và (b) Than chì



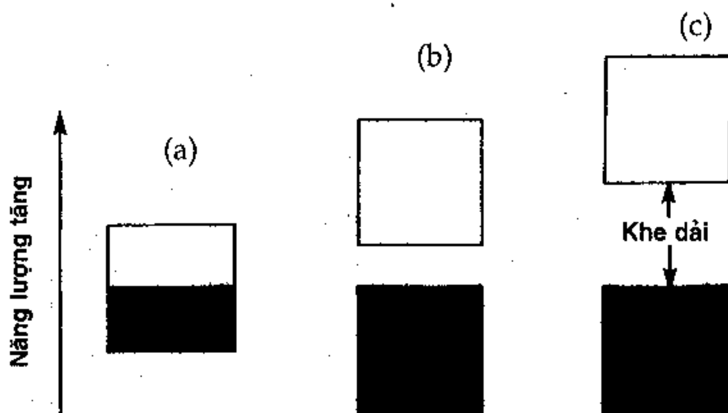
Hình 2.3: Hiệu ứng cộng hưởng của nhân benzene

2.3 Dải năng lượng điện tử

Lối giải thích "dòng sông" điện tử lúc chảy, lúc bị "đóng băng" chỉ mang tính chất định tính để người đọc có thể hình dung được cơ chế dẫn điện và cách điện. Giải thích mang tính định lượng của cơ chế này đòi hỏi sự lý giải cấu trúc điện tử dựa trên sự thành hình của các mức năng lượng điện tử trong quá trình nguyên tử kết hợp thành phân tử, phân tử kết hợp thành vật liệu. Việc này đòi hỏi một kiến thức cơ bản về vật lý chất rắn và cơ học lượng tử. Nói một cách đơn giản, điện tính của tất cả mọi vật liệu được quyết định bởi cấu trúc điện tử của vật liệu đó. Và cấu trúc điện tử có thể được giải thích rành mạch theo quan điểm dải năng lượng điện tử (electronic energy band).

Vật liệu được khảo sát ở đây là thể rắn. Ở thể rắn, các vân đạo nguyên tử liên kết, chồng chập lên nhau ở mọi phương hướng để tạo nên vân đạo phân tử. Trong trường hợp đơn giản nhất, khi hai nguyên tử kết hợp với nhau

cho hai vân đạo phân tử. Các điện tử của hai nguyên tử bây giờ trở thành điện tử của phân tử và các điện tử này chỉ được phép ở những mức năng lượng nhất định. Cơ học lượng tử giúp ta tính toán những giá trị của mức năng lượng. Chất rắn được tạo thành do sự kết hợp hằng hà sa số các nguyên tử. Người ta phỏng tính 1 cm^3 chất rắn được 10^{22} (22 số 0 sau số 1, hay là 10 ngàn tỷ tỷ) nguyên tử tạo thành. Trong quá trình này, theo cơ học lượng tử, những mức năng lượng điện tử sẽ được thành hình và các điện tử sẽ chiếm cứ các mức năng lượng này. Như vậy, ta có 10^{22} vân đạo phân tử và 10^{22} mức năng lượng tương ứng được tạo thành. Các mức năng lượng này chồng chập lên nhau theo thứ tự trị số của chúng, trở thành dải được gọi là "dải năng lượng điện tử". Dải ở năng lượng thấp gọi là dải hóa trị (valence band) và dải ở năng lượng cao hơn gọi là dải dẫn điện (conduction band) (Hình 2.4). Vì con số 10^{22} là một con số rất lớn những mức năng lượng chồng chập nhau trông giống như một dải liên tục. Như bề dày của một quyển tự điển, từ xa nhìn thì trông như một khối liên tục, nhìn gần thì mới thấy những trang giấy rời rạc.



Hình 2.4: Dải năng lượng điện tử: (a) kim loại, (b) chất bán dẫn, (c) chất cách điện. Dải đen tượng trưng cho dải hóa trị và dải trắng tượng trưng cho dải dẫn điện. Khe dải là khoảng cách giữa dải đen và dải trắng.

Sự thành hình dải năng lượng của chất rắn có thể không liên tục, khi đó sẽ có một "khoảng trống" xuất hiện, giống như cái mương chia ra hai dải (miền) năng lượng. Khoảng trống đó gọi là khe dải năng lượng (energy band gap) (Hình 2.4). Như ta sẽ thấy ở phần sau, khe dải không phải là một khái niệm trừu tượng mà là một thực thể có thể kiểm chứng bằng thí nghiệm. Trị số khe dải được tính bằng electron volt (eV) [2]. Khe dải quyết định sự dẫn điện hay không dẫn điện của chất rắn.

[2]. eV = electron volt, đơn vị năng lượng. 1 eV= 1,602 x 10^{-19} Joule. Xin lưu ý ký hiệu này không phải là ký hiệu biểu thị cân bằng hóa học (chemical equilibrium).

Sự dẫn điện hay không dẫn điện là do khả năng "nhảy mương" của các điện tử. Nếu điện tử của chất rắn không thể nhảy từ miền năng lượng thấp lên miền năng lượng cao, ta có vật cách điện. Những vật liệu kết hợp bằng nối σ như polyethylene hay kim cương có khe dải lớn hơn 8 eV; cái "mương" quá rộng để điện tử có thể nhảy qua trong điều kiện bình thường (nhiệt độ 22°C, áp suất 1 atm). Đây là những vật cách điện tuyệt vời. Ngược lại, khe dải của kim loại là zero. Khe dải zero có nghĩa là dải hóa trị và dải dẫn điện tiếp cận hoặc đan vào nhau. Nhờ đó các điện tử không cần phải "nhảy mương" mà chỉ di chuyển qua lại thoải mái, nên sự dẫn điện xảy ra một cách tự nhiên. Than chì có khe dải rất hẹp giống như kim loại. Ở giữa hai cực đoan này là chất bán dẫn (thí dụ: silicon). Khe dải các chất bán dẫn nằm trong khoảng 1 - 1,5 eV. Trong điều kiện bình thường, một số các điện tử có thể nhảy lên mức năng lượng cao hơn nhờ nhiệt năng (thermal energy) chiếm cứ dải dẫn điện. Vì vậy, hiện tượng bán dẫn xảy ra. Khe dải năng lượng là một đặc tính vô cùng quan trọng của vật chất không những cho điện tính (cách điện, dẫn điện hay bán dẫn), mà còn trong việc thiết kế một vật liệu trong những áp dụng quang học, hay quang điện tử (optoelectronics) mà sự phát quang là một thí dụ điển hình (xem Chương 4).

Hai điều kiện cần cho sự dẫn điện trong polymer dẫn điện là (1) nối liên hợp và (2) dopant. Chỉ có nối liên hợp thì chưa đủ. Nếu không có dopant, khe dải của các polymer tiêu biểu có nối liên hợp như polyacetylene (PA), poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT), polypyrrole (PPy), polyaniline (PAn), polythiophene (PT), polyphenylenevinylene (PPV) có giá trị từ 1,4 đến 3,6 eV (Bảng 1). Đây là giá trị của những chất cách điện; cùng lắm thì chỉ là chất bán dẫn hạng bét...

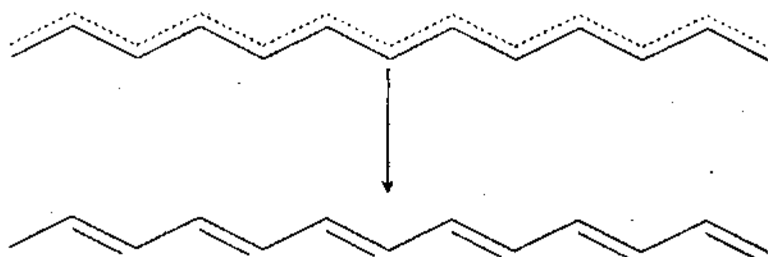
Bảng 1: Trị số khe dải của các polymer dẫn điện tiêu biểu

Polymer	*Khe dải (eV)*
Polyacetylene (PA)	1,4
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)	1,5
Polythiophene (PT)	2,0
Poly(phenylene vinylene) (PPV)	2,5
Polyaniline (PAn)	3,2
Poly(para-phenylene) (PPP)	3,5
Polypyrrole (PPy)	3,6

Theo sự suy nghĩ thông thường dựa trên hiệu ứng cộng hưởng hay là sự chuyển vị trong nhân benzene (Hình 2.3), có một lúc các nhà hóa học hữu cơ tin rằng trong polymer mang nối liên hợp, các điện tử π cũng sẽ di chuyển tự do dọc theo mạch phân tử. Ta không còn phân biệt được nối đơn hay nối đôi và con người sẽ có sợi dây

dẫn điện giống như kim loại ở thang phân tử. Nếu điều này phản ánh một sự thật khách quan thì dây dẫn điện ở độ vi mô phân tử quả là một vật liệu trên cả tuyệt vời! Tập hợp những sợi dây này sẽ cho ta một chất hữu cơ dẫn điện hay ít nhất bán dẫn. Tiếc thay, sự thật lắm lúc rất phũ phàng và khắc nghiệt. Tạo hóa rất khó tính đối với con người; những phương pháp tính toán trong vật lý chất rắn và các kết quả thí nghiệm cho biết rằng thực tế không như vậy bởi vì mô hình chuyển vị điện tử π trong nhân benzene (hai thứ nguyên) không thể áp dụng cho mạch phân tử đường thẳng của polymer (một thứ nguyên).

Thật vậy, theo nhà vật lý Peierls, nối liên hợp của mạch phân tử đường thẳng chỉ có thể ở trạng thái bền có năng lượng thấp nhất khi các điện tử π được định vị (localization). Có nghĩa là nối liên hợp muốn giữ cái nguyên trạng tuần tự của "nối đơn - nối đôi" cố hữu. Chỉ ở cấu trúc này điện tử mới có thể đạt đến năng lượng thấp nhất. Cũng xin nói thêm ở đây, mọi vật trong vũ trụ đều có khuynh hướng đi đến năng lượng thấp nhất vì đó là trạng thái bền nhất. Chuyển hóa từ chuyển vị đến định vị gọi là "chuyển hóa Peierls" (Peierls transition) (Hình 2.5).



Hình 2.5: Chuyển hóa Peierls

Nếu ta nhìn một cách phiến diện theo quan điểm cơ học, vì nối đơn dài hơn nối đôi, nối liên hợp có tuần tự "nối đơn - nối đôi" cho một hình dạng cũn cỡn, so le tạo ra sự "căng" trong mạch polymer. Sự căng lại gây ra một năng lượng đưa toàn bộ mạch lên một mức năng lượng cao hơn và vì vậy kém bền hơn mạch có những nối cùng một độ dài của trạng thái chuyển vị. Như vậy thì có khác gì nhân benzene với hiệu ứng cộng hưởng? Nhưng ta chớ vội mừng! Trên quan điểm năng lượng điện tử, như Peierls đã diễn giải, một chuỗi có tuần tự "nối đơn - nối đôi" sẽ cho năng lượng điện tử thấp. Tổng cộng của hai loại năng lượng (cơ học và điện tử) này cho thấy toàn thể năng lượng của mạch phân tử có tuần tự "nối đơn - nối đôi" vẫn còn thấp hơn mạch phân tử có nối cùng một độ dài do sự chuyển vị của điện tử π. Rõ ràng là polymer mang nối liên hợp chỉ có thể ở trạng thái định vị và do đó là một chất cách điện hay là một chất bán dẫn tồi.

Chuyển hóa Peierls là một hiện tượng đặc thù của mạch phân tử polymer đường thẳng, ngược lại với hiệu ứng cộng hưởng trong nhân benzene. Như vậy, "dòng sông" điện tử π của mạch nối liên hợp bị "đóng băng". Những điện tử π khi định vị đương nhiên sẽ mất đi tính di động. Tuy nhiên những "dòng băng" sẽ biến thành "dòng sông" khi nhiệt độ gia tăng, vì nhiệt năng đủ để kích động một số điện tử "nhảy sào" qua một khe dải rất cao; chuyển hóa Peierls sẽ bị đảo lộn đi ngược từ trạng thái định vị đến trạng thái chuyển vị, lúc đó dòng điện xuất hiện. Hiện tượng này đã được quan sát khi đun nóng kim cương, nhưng thí nghiệm tương tự không thể thực hiện cho polymer vì ở nhiệt độ cao polymer sẽ bị phân hủy.

Có lẽ do ảnh hưởng quá nặng nề của nhân benzene, các nhà hóa học đã phải trải qua một thời gian dài và nhờ vào những lý luận vật lý sắc bén để có thể phân biệt sự khác nhau của nối π trong cầu trúc vòng và cấu trúc thẳng. Ở điểm này, ngoài Peierls, chúng ta phải tôn vinh nhà vật lý Heeger (một trong ba người đoạt giải Nobel Hóa học năm 2000) đã có những đóng góp rất lớn trong lĩnh vực lý thuyết về năng lượng điện tử của nối liên hợp.

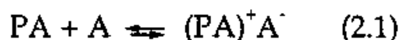
2.4 Các chất dopant

Phương pháp tăng nhiệt độ để "lật ngược" chuyển hóa Peierls biến chất cách điện thành dẫn điện không phải là cách làm thực tế. Câu chuyện polymer về dẫn điện xem chừng như phải chấm dứt ở đây, nếu không có sự hiện hữu của dopant. Phương pháp doping của MacDiarmid, Heeger và Shirakawa khi cho PA tiếp xúc với khí iodine làm tăng độ dẫn điện hơn một tỷ (10^9) lần là một bước đột phá mang tính lịch sử và cũng là nền tảng trong các nghiên cứu cơ bản và áp dụng thực tế của polymer dẫn điện. Bước nhảy của độ dẫn điện từ một tỷ đến 10 tỷ lần không phải chỉ xảy ra ở PA mà còn thấy được ở PPy, PAn, PT và những polymer khác có nối liên hợp mà đơn vị monomer là phân tử chứa nhân benzene hoặc có cấu trúc vòng mang nguyên tố sulphur (S) hay nitrogen (N) (Hình 1.4).

Các nhà nghiên cứu cảm nhận ngay cơ chế dẫn điện sẽ rất khác với cơ chế thường thấy trong kim loại hay than chì, nhất là bản chất của phần tử tải điện. Vì sự "đóng băng" hay trạng thái định vị của điện tử π, phần tử tải điện trong polymer dẫn điện chắc chắn không phải là các điện tử π tự do. Bản chất của phần tử tải điện trong polymer dẫn điện nhanh chóng thu hút được sự chú ý của các nhà vật lý lý thuyết. Mặc dù PA không có giá trị trong các

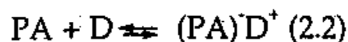
ứng dụng thực tiễn do sự lão hóa và tự suy thoái đưa đến việc giảm thiểu độ dẫn điện, PA với cấu trúc mạch phân tử đơn giản nhất trong các polymer có nối liên hợp, đã là một polymer được khảo sát nhiều nhất cho việc phát triển lý thuyết dẫn điện.

Khi PA được tiếp xúc với một chất oxit hóa (oxidizing agent) A, PA và A sẽ kết hợp theo một phản ứng hóa học đơn giản,



$$PA + A \rightleftharpoons (PA)^{+}A^{-} \quad (2.1)$$

PA trung tính, không dẫn điện. $(PA)^{+}A^{-}$ là polymer dẫn điện. Các nhà vật lý gọi phản ứng này là quá trình doping của PA với A, hay là PA được "dope" với dopant A. Các nhà hóa học có thuật ngữ khác, gọi đây là phản ứng oxit hóa của PA vì PA mất đi điện tử cho ra $(PA)^{+}$, điện tử được nhận bởi A cho ra anion (ion âm) A^{-}. A còn được gọi là chất nhận điện tử (electron acceptor). PA^{+} và A^{-} được nối kết với nhau bằng nối ion do điện tích (+) và (-). Ngược lại, khi PA được tiếp xúc với chất khử D (reducing agent), phản ứng khử PA sau đây xảy ra,



$$PA + D \rightleftharpoons (PA)^{-}D^{+} \quad (2.2)$$

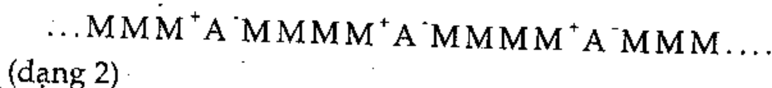
Trong trường hợp này, PA bị khử vì PA nhận điện tử biến thành $(PA)^{-}$ và D cho điện tử trở thành cation (ion

dương) D^+. D được gọi là chất cho điện tử (electron donor).

Phản ứng (2.1) và (2.2) chỉ mang tính tượng trưng cho dễ hiểu. Trên thực tế, polymer là chuỗi xích của các monomer M,.....MMMMMMMMMMMM...., và khi kết hợp với dopant A sẽ cho ta,


......MMMMMMMMMMMM..... (dạng 1) + A

doping ⇅ dedoping


...MMM$^+$A$^-$MMMM$^+$A$^-$MMMM$^+$A$^-$MMM....
(dạng 2)

A là dopant nhận điện tử. Tính thuận nghịch doping/dedoping (oxit hóa/khử) hay là sự "hợp ly", "gỡ buộc" giữa polymer, ...MMMMMMM...., và dopant A đưa đến chuyển hoán dẫn điện/cách điện. Dạng 1 là dạng cách điện và dạng 2 là dạng dẫn điện.

Điều đáng chú ý trong các phản ứng trên là ký hiệu thuận nghịch (⇄) [3]. Ký hiệu này cho biết phản ứng có thể đi từ trái sang phải và cũng đi từ phải sang trái. Sự thuận nghịch cho biết ta có thể điều chỉnh độ dẫn điện

[3]. Nếu n = 1.000 đơn vị, số mole I_2 cần thiết để kết hợp với 1 mole $[CH]_{1.000}$ là 3/2 x 1.000 x 1/5 = 300 mole.

của một vật liệu; biến một vật cách điện thành dẫn điện và ngược lại. Phản ứng từ trái sang phải, như đã đề cập bên trên, là quá trình doping trong đó polymer cách điện kết hợp với dopant cho ra chất dẫn điện polymer/dopant. Phản ứng từ phải sang trái là quá trình dedoping trong đó polymer/dopant bị tách rời trả lại polymer cách điện nguyên thủy. Hai phản ứng này được thực hiện một cách dễ dàng trong phòng thí nghiệm nhưng lại là một đề tài nghiên cứu nhiều thử thách dưới một cái tên chung "chuyển hóa giữa vật cách điện và kim loại" (insulator - metal transition) của các nhà vật lý chất rắn. Sự thuận nghịch này chỉ ra một hướng đi thực tiễn với một tiềm năng áp dụng rất linh động trong dạng vật liệu thông minh. Đặc tính này đưa đến những áp dụng trong thực tế sẽ được bàn kỹ hơn ở những chương sau.

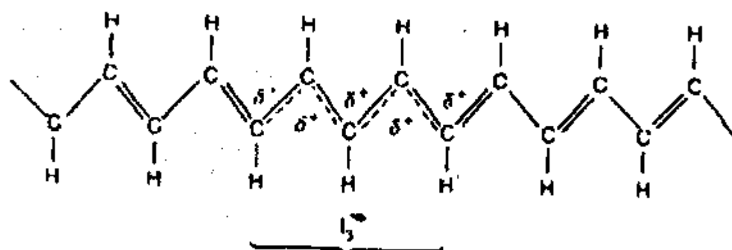
Trong trường hợp phản ứng PA giữa khí iodine I_2 như MacDiarmid, Heeger và Shirakawa đã thực hiện vào năm 1977, phản ứng phải được viết một cách chính xác như sau,



$$[CH]_n + 3/2nmI_2 \rightleftharpoons [CH^{m+}(I_3)_m^-]_n \qquad (2.3)$$

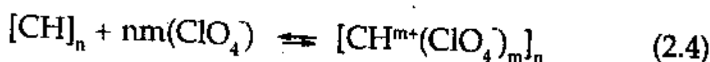
Ở đây, n là số đơn vị mononer của toàn thể polymer, trong trường hợp của PA đơn vị là (CH); m là số đơn vị monomer mà anion $(I_3)^-$ có ảnh hưởng. Thí dụ, nếu 1

anion $(I_3)^-$ ảnh hưởng đến 5 đơn vị (CH), m = 1/5 (Hình 2.6) [4].



Hình 2.6: Kết hợp giữa PA và iodine. Hình vẽ cho thí dụ anion $(I_3)^-$ gây ra điện tích dương trên 5 đơn vị (CH).

Nếu anion $(I_3)^-$ làm được việc thì các anion khác cũng sẽ cho một hiệu quả tương tự. Vài năm sau, nhóm MacDiarmid và Heeger làm thí nghiệm với anion perchlorate (ClO_4^-). Để PA kết hợp với anion này, phim PA được nhúng vào một dung dịch có anion ClO_4^- (chẳng hạn như muối $LiClO_4$ trong một dung môi thích hợp sẽ cho Li^+ và ClO_4^-). Anion này sẽ kết hợp bằng phương pháp điện hóa theo phản ứng,



$$[CH]_n + nm(ClO_4^-) \rightleftharpoons [CH^{m+}(ClO_4^-)_m]_n \qquad (2.4)$$

[4] Thật ra đây là một lỗ trống (hole) để lại sau khi điện tử di động đến một nơi khác. Lỗ trống này có thể xem như "hạt" mang điện tích dương sẵn sàng nhận một điện tử khác đến chiếm cứ.

Một thí dụ của phản ứng (2) là nhúng phim PA trong một dung dịch khử chứa cation của sodium, Na^+ (thí dụ: dung dịch sodium naphthalide),



$$[CH]_n + nm(Na^+) \rightleftharpoons [CH^{m-}(Na^+)_m]_n \qquad (2.5)$$

Trên thực tế, người ta thường dùng phản ứng (1) để tạo ra polymer dẫn điện vì phương pháp này dễ thực hiện hơn phản ứng (2).

Ngoài khí iodine, các loại khí trong họ halogen như khí chlorine (Cl_2), bromine (Br_2) đều có tác dụng tăng độ dẫn điện. Ngoài PA, nhiều loại polymer dẫn điện khác trong đó có PAn, PPy, PT, polyalkylthiophene (chất dẫn xuất [derivatives] của PT), đặc biệt là PEDOT cũng đã được khảo sát. Tương tự như PA, khi PT được kết hợp với khí iodine, độ dẫn điện tăng từ một tỷ đến 10 tỷ lần. Trong quyển sách này chúng ta chỉ đề cập đến chất nhận điện tử là dopant cho ra anion (quá trình doping theo phản ứng 2.1). Bảng 2 cho thấy những dopant tiêu biểu bao gồm các phân tử, các hợp chất và các phân tử sinh học.

Bảng 2 cho ta thấy sự chọn lựa dopant cho những polymer nối liên hợp rất phong phú. Dopant có thể là một phân tử, một hợp chất vô cơ, hữu cơ, thậm chí có thể là một polymer hay phân tử sinh học như enzyme. Ngoài

yếu tố gây nên sự dẫn điện trong polymer có nối liên hợp, dopant có một vai trò quan trọng trong việc định đoạt sự cao thấp của độ dẫn điện, vật tính, cơ tính, độ bền trong môi trường (environmental stability) và độ bền nhiệt (thermal stability). Điều này hiển nhiên vì dopant trong polymer có thể đạt đến 50 % trọng lượng, nên sự chi phối của dopant rất lớn.

Bảng 2: Các loại dopant, A, nhận điện tử cho ra anion A- ($A + e^- \rightarrow A^-$)

Họ halogen	Thí dụ : Br_2, I_2, Cl_2
Acid Lewis	Thí dụ : BF_3, PF_5, AsF_5, SbF_5, SO_3
Acid proton (acid chứa H)	Thí dụ : HNO_3, H_2SO_4, $HClO_4$, HF, HCl, FSO_3H
Halide của kim loại chuyển tiếp	Thí dụ : $FeCl_3$, $MoCl_5$, WCl_5, $SnCl_4$, MoF_5
Họ amino, các loại acid sinh học	Thí dụ : glutamic acid, uridylic acid, protein, enzyme
Các chất hoạt tính bề mặt	Thí dụ : dodecylsulfate, dodecylbenzenesulfonate
Polymer	Thí dụ : poly (styrenesulfonic acid)

2.5 Polaron và bipolaron

Sau cuộc chạy đua nâng cao độ dẫn điện của PA trong thập niên 80 của thế kỷ trước, các nhà nghiên cứu nhận thấy đây chẳng qua là một cuộc chơi hàn lâm. Trên thực

tế, độ dẫn điện trung bình ở mức của các chất bán dẫn (từ 0,1 đến 100 S/cm) là vừa đủ cho các ứng dụng. Tuy nhiên cũng nhờ cuộc chạy đua này, các nhà khoa học đã khám phá rất nhiều "bí ẩn" của cơ chế dẫn điện trong polymer dẫn điện. Tất cả bí ẩn chỉ nằm gọn trong một câu hỏi cơ bản: Tại sao khi có sự hiện diện của dopant thì polymer mang nối liên hợp chuyển từ trạng thái cách điện sang dẫn điện?

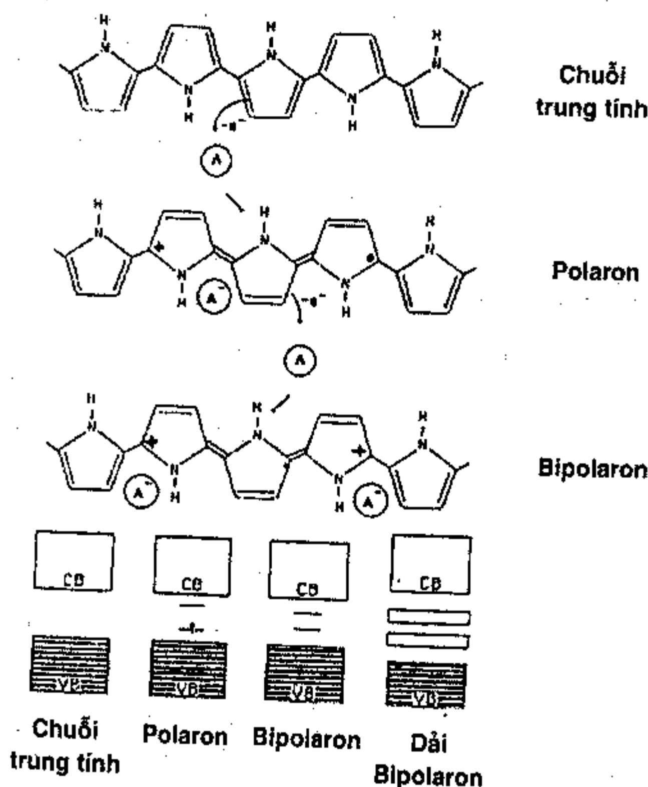
Ta hãy khảo sát sự liên hệ giữa quá trình doping và sự biến đổi của dải năng lượng của polypyrrole (PPy) (Hình 1.4). Pyrrole là một phân tử vòng năm góc chứa một nguyên tố nitrogen (N). Trước quá trình doping (hay bị oxit hóa), PPy có khe dải là 3,6 eV. Trị số này cho ta biết đây là một chất cách điện tiêu biểu. Quá trình doping PPy với dopant, A, được biểu hiện trong Hình 2.7. Khi PPy được tiếp cận với A, PPy sẽ mất một điện tử π, e^-, cho A (mất điện tử có nghĩa là bị oxit hóa). Kết quả là trên mạch phân tử của PPy, ta có một lỗ trống mang điện tích dương (+) do sự mất đi của một điện tử [5] và một điện tử π đơn lẻ còn lại được ký hiệu là một chấm (•); A nhận e^- trở thành A^- [6]. Cặp (+ •) được gọi là polaron trong vật lý học. Cặp này thường cách nhau 3 hoặc 4 đơn vị pyrrole. Trong

---

[5] Trong hóa học hữu cơ, điện tử đơn lẻ (unpaired electron) được gọi là gốc tự do (free radical).

[6] Nguồn: M. F. Rubner, "Conjugated polymeric conductor".

Hình 2.7, (+) cách (•) 3 đơn vị. Sự thành hình của polaron làm thay đổi vị trí của các nối π còn lại làm thay đổi cấu trúc của vòng pyrrole và đồng thời tạo ra hai bậc năng lượng mới trong khe dải.



Hình 2.7: Polaron, bipolaron và sự hình thành của các dải năng lượng tương ứng. CB: Conduction band (dải dẫn điện), VB: Valence band (dải hóa trị) [6].

---

[7] J. L. Brédas, J. C. Scott, K. Yakushi and G. B. Street, Phys. Rev. B, 30 (1984) 1023.

Khi dopant được sử dụng ở nồng độ cao, "dân số" A gia tăng cho nên A có khả năng nhận thêm điện tử từ PPy. Polaron (+ •) cũng gia tăng. Khi hai polaron gần nhau (+ •) (+ •), hai điện tử (• •) trở thành nối π, còn lại cặp điện tích dương (+ +) được gọi là bipolaron (Hình 2.7). Ở nồng độ cao hơn nữa mạch PPy xuất hiện càng nhiều bipolaron, các bậc năng lượng hình thành bởi sự hiện diện của bipolaron sẽ hòa vào nhau thành hai dải năng lượng bipolaron. Các kết quả thực nghiệm đã chứng minh rằng polaron và bipolaron là phần tử tải điện của polymer dẫn điện. Tương tự như điện tử tự do trong kim loại hay than chì, khi có một điện áp, polaron hay bipolaron sẽ di động. Nói một cách khác, polaron và bipolaron là nguyên nhân của dòng điện trong polymer. Ở nồng độ dopant thấp, khi chỉ có một số ít dopant được kết hợp với mạch polymer, polaron là phần tử tải điện. Khi nồng độ gia tăng, bipolaron là phần tử tải điện. Các bậc năng lượng mới thành hình, tồn tại như hai bậc thang giúp điện tử di chuyển từ dải hóa trị đến dải dẫn điện ở bậc cao hơn mà không phải tốn nhiều công sức. Sự dẫn điện xảy ra.

Brédas và các cộng sự viên [7] lần đầu tiên đã báo cáo phương pháp tính toán dựa trên những nguyên lý vật lý cơ bản sự hình thành của dải bipolaron và cho biết các

khoảng cách của dải này đối với dải dẫn điện và dải hóa trị với những trị số rất chính xác rất phù hợp kết quả thực nghiệm. Khái niệm về dải năng lượng, khe dải đều mang tính chất trừu tượng đầy lý thuyết. Như một thông lệ trong khoa học, một lý thuyết chỉ có giá trị sau khi được chứng minh bằng thực nghiệm. Như vậy, chúng ta phải làm một thí nghiệm gì để có thể "thấy" được những dải năng lượng và dải bipolaron gây ra bởi sự kết hợp giữa dopant vào mạch polymer. Thật ra, điều này cũng không có gì khó khăn nếu chúng ta có một quang phổ kế. Đây là việc mà Brédas và cộng sự viên thực hiện vào năm 1984, bẩy năm sau ngày phát hiện ra PA dẫn điện.

Hình 2.8 là kết quả thực nghiệm của Brédas và cộng sự viên [7]. Hình này cho thấy đường cong hấp thụ của phim PPy được kết hợp (dope) với anion ClO_4^- (perchlorate) khi

[9] Năng lượng bức xạ, E, với độ dài sóng (wavelength), λ, có những liên hệ như sau. Năng lượng bức xạ, E, của sóng điện từ có tần số ν là,

$E = h\nu$

h là hằng số Planck.

Tần số, ν, và độ dài sóng, λ, của sóng điện từ liên hệ qua công thức,

$c = \lambda\nu$

c là vận tốc ánh sáng. Như vậy,

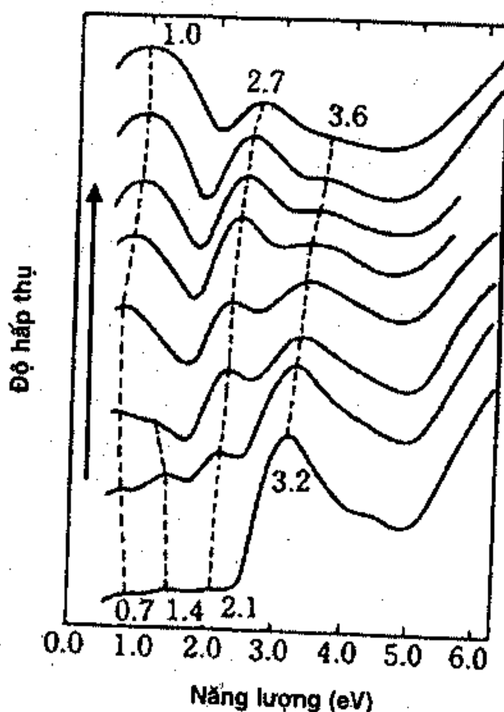
$E = hc/\lambda$

$E(eV) = 1240/\lambda\ (nm)$

Đơn vị E là eV, λ là nm (nanomét), $h = 6{,}6256 \times 10^{-27}$ erg.s; 1 eV = $1{,}602 \times 10^{-12}$ erg; c = 300.000 km/s.

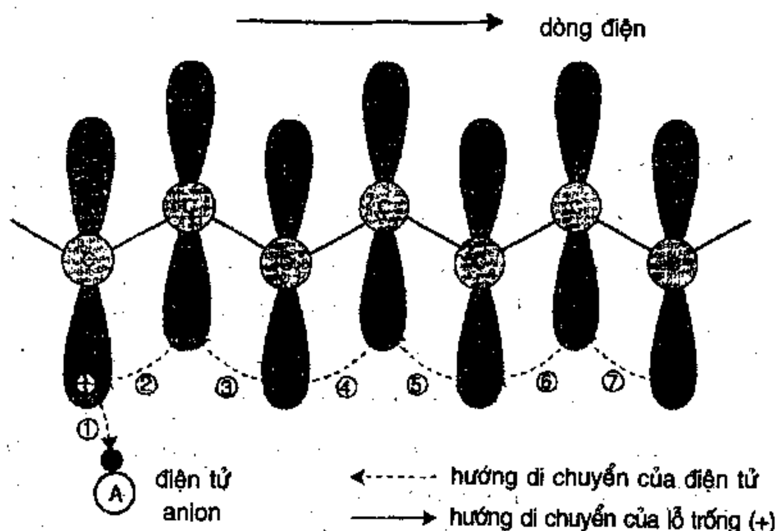
nồng độ của anion trong PPy tăng dần. Nguyên tắc thí nghiệm với quang phổ kế là vật liệu được khảo sát được quét với sóng điện từ với những năng lượng bức xạ khác nhau. Trục ngang của đồ thị là năng lượng bức xạ của sóng điện từ tác động vào phim PPy/ClO_4^-. Năng lượng được dùng trong thí nghiệm trong khoảng 0,5 đến 6 eV [9]. Đây là vùng của tia hồng ngoại, ánh sáng thấy được và tia tử ngoại. Vật liệu sẽ hấp thụ năng lượng bức xạ khi bản thân vật liệu có khoảng cách năng lượng tương ứng. Khi đó đường cong trong đồ thị xuất hiện một đỉnh cao. Khi nồng độ dopant rất thấp (đường cong dưới cùng), đường cong chỉ có một đỉnh ở 3,2 eV. Đây là khoảng cách giữa dải hóa trị và dải dẫn điện trong PPy. Khi nồng độ dopant gia tăng, những đỉnh khác xuất hiện biểu hiện sự hình thành các mực và dải năng lượng tạo nên bởi sự hiện hữu của polaron, bipolaron. Tất cả đều phù hợp với sự tiên liệu của Brédas và cộng sự viên. Cũng theo cách tính của các tác giả, nếu mạch polymer được kết hợp với dopant 100 % (một phân tử kết hợp với một phân tử đơn vị của polymer) thì dải năng lượng bipolaron sẽ tỏa rộng nối liền dải hóa trị và dải dẫn điện. Lúc đó toàn dải năng lượng giống như kim loại (Hình 2.4). Ta sẽ có một polymer dẫn điện như kim loại. Hiện nay, 1 dopant chỉ có thể kết hợp (dope) 3 đơn vị phân tử (tỉ lệ 1:3 hay là 33,33 %).

Trên thực tế, việc chế tạo polymer với 100 % dopant chỉ là giả thuyết vượt ra ngoài khả năng tổng hợp hiện nay.



Hình 2.8: Đường cong hấp thụ năng lượng bức xạ của PPy/ClO_4 từ quang phổ kế. Mũi tên chỉ hướng gia tăng nồng độ của ClO_4 trong mạch PPy.

Cơ chế dẫn điện của polymer dẫn điện có thể giải thích một cách định tính bằng hình vẽ (Hình 2.9). Khi dopant A nhận một điện tử từ polymer, một lỗ trống (+) xuất hiện. Khi một dòng điện được áp đặt vào polymer, điện tử π của nguyên tố C bên cạnh nhảy vào lỗ trống này và cứ tiếp diễn như thế. Sự di chuyển của điện tử chỉ là sự di chuyển ngắn, nhưng nhờ sự di chuyển này, lỗ trống (+) được liên tục di động dọc theo mạch polymer. Lỗ trống



Hình 2.9: Hình vẽ mô tả sự chuyển động của điện tử π (•) và lỗ trống (+). Một điện tử chiếm cứ một vân đạo p_z (có dạng hình số 8) [9].

[9] Nguồn: Yoshino Katsumi, Dodensei Kobunshi no Hanashi (tiếng Nhật) (Câu chuyện về cao phân tử dẫn điện), 2001, Nikkan Kogyo Shimbun Pub., Tokyo.

này là một phần polaron hay bipolaron. Sự di động của lỗ trống xác nhận polaron/bipolaron là một thực thể tải điện và là nguyên nhân của sự dẫn điện giống như điện tử trong kim loại. Thực nghiệm cho thấy điện tử của polymer này có thể nhảy sang chiếm cứ lỗ trống của polymer kế cận rồi polymer kế cận khác... Như vậy, ta có thể hình dung lỗ trống (+) di động lan tràn khắp tất cả vật liệu theo hướng của điện áp. Hình 2.9 cho thấy rất rõ ràng hai yếu tố cho sự dẫn điện trong polymer là: (1) nối liên hợp và (2) dopant. Mất đi một trong hai, sự dẫn điện không xảy ra.

2.6 Lời kết

Ở đầu thập niên 60 của thế kỷ trước, khi các nhà hóa học Australia tình cờ tổng hợp một hỗn hợp chứa PPy và "chất tạp" iodine, họ không biết rằng họ đã tạo ra một polymer dẫn điện đầu tiên. Ám ảnh của sự chuyển vị các điện tử π trong nhân benzene đã khiến họ dồn sức vào việc tinh chế polymer mang nối liên hợp bằng cách loại trừ iodine với niềm hy vọng tạo ra những "sợi dây" dẫn điện cực kỳ nhỏ và dài ở thang phân tử. Nhưng càng tinh chế thì polymer mang nối liên hợp càng mất đi tính dẫn điện vì mất đi "chất tạp" dopant. Khái niệm dopant tạo ra sự dẫn điện không ngự trị trong đầu óc của các nhà hóa học đương thời và có lẽ họ cũng không biết đến sự hiện

hữu của chuyển hóa Peierls. Tiếc thay, họ bỏ lửng công việc! Các nhà nghiên cứu Australia đã bỏ mất một cơ hội ngàn vàng để tạo ra một cuộc cách mạng khoa học.

Phải đợi hơn 10 năm sau, khái niệm dopant trong chất bán dẫn mới được MacDiarmid, Heeger, Shirakawa áp dụng một cách linh hoạt vào polymer mang nối liên hợp, tạo ra một vật liệu và một khái niệm mới về cơ chế dẫn điện, trong đó polaron và bipolaron được xác nhận là nguyên nhân của sự dẫn điện trong polymer. Sự phát hiện thú vị này châm ngòi cho sự bùng nổ trong các nghiên cứu cơ bản và ứng dụng. Cho đến ngày hôm nay đã hơn 30 năm, các đề tài về polymer mang nối liên hợp nói chung, polymer dẫn điện nói riêng, vẫn còn là những đề tài nóng bỏng của các nhà khoa học trên toàn thế giới.

Trên phương diện nghiên cứu cơ bản, polymer dẫn điện là một phương tiện để thấu triệt hóa tính và vật lý của polymer mang nối liên hợp. Polymer dẫn điện cũng mang đến cho các nhà vật lý một cơ hội để giải thích những vấn đề cơ bản trong vật lý chất rắn như sự chuyển hóa giữa kim loại và vật cách điện (metal-insulator transition) và sự bất ổn định Peierls (Peierls instability). Trên phương diện ứng dụng và vật liệu học, polymer dẫn điện cho những đặc tính điện học và quang học của một chất

bán dẫn, nhưng vẫn giữ đặc tính cố hữu và hấp dẫn của một polymer về cơ tính, chế biến và gia công. Ngoài ra, khả năng chuyển hoán từ trạng thái cách điện sang dẫn điện và ngược lại, và khả năng hấp thụ năng lượng ở dải sóng điện từ gồm tia hồng ngoại, ánh sáng thấy được và tia tử ngoại đã cho thấy những tiềm năng áp dụng phong phú của loại vật liệu này. Phần ứng dụng sẽ được đề cập ở hai chương sau.

3

Những áp dụng của polymer dẫn điện

Nghiên cứu cơ bản là quá trình biến tiền thành tri thức, sáng tạo sản phẩm là quá trình biến tri thức thành tiền.

3.1 Dẫn nhập

Như được đề cập ở Chương 2, tính thuận nghịch doping/dedoping (oxit hóa/khử) hay là sự "hợp ly", "gỡ buộc" giữa polymer ...MMMMMMM...., và dopant A đưa đến chuyển hoán dẫn điện/cách điện,

......MMMMMMMMMMM..... (dạng 1) + A

doping ⇅ dedoping

...$MMM^{+}A^{-}MMMM^{+}A^{-}MMMM^{+}A^{-}MMM$.... (dạng 2)

Dạng 1 là dạng cách điện và dạng 2 là dạng dẫn điện. Sự chuyển hoán này không những liên quan đến việc

thay đổi điện tính mà còn làm thay đổi từ tính, quang tính, hình dạng và kích thước của vật liệu polymer dẫn điện. Tính thuận nghịch doping/dedoping, như sẽ được đề cập bên dưới, có thể tiến hành dễ dàng trong phòng thí nghiệm. Sự dễ dàng trong việc biến đổi thuận nghịch của các đặc tính quan trọng này kích thích những ứng dụng thực tế thú vị. Thí dụ, khả năng doping/dedoping có thể áp dụng làm pin nạp điện (rechargeable battery). Sự hợp ly giữa polymer và dopant dẫn đến việc thiết kế cơ bắp nhân tạo biết co giãn dựa trên sự thay đổi kích thước của vật liệu.

Tóm lại, khả năng áp dụng của polymer dẫn điện bao gồm sáu phạm vi sau:

(1) Sử dụng như kim loại.

(2) Sử dụng như chất bán dẫn.

(3) Lợi dụng tính chuyển hoán dẫn điện/cách điện.

(4) Lợi dụng tính thuận nghịch doping/dedoping.

(5) Lợi dụng sự hấp thụ năng lượng sóng ở vùng vi ba (microwave), tia hồng ngoại, ánh sáng thấy được, tia tử ngoại.

(6) Lợi dụng tính chất của nối liên hợp.

Những áp dụng có thể thuộc một phạm vi hay nhiều hơn. Chẳng hạn như hiện tượng "electrochromism"

(thay đổi màu khi thay đổi chiều dòng điện) nằm trong phạm vi (4) và (5). Sự phát quang điện học (electroluminescence) thuộc phạm vi (2) và (5). Polymer dẫn điện còn có thể cảm ứng được các loại sóng điện từ có độ dài sóng dài hơn tia hồng ngoại như vi ba và sóng radio. Nó đã được dùng để chắn những bức xạ điện từ của sóng radio hay hấp thụ vi ba. Khả năng hấp thụ vi ba đưa đến một áp dụng quan trọng trong quân sự là "vật liệu tàng hình".

Có hơn 50 đề nghị áp dụng cho polymer dẫn điện và từ đầu thập niên 90 của thế kỷ trước đã có hơn 30 thương phẩm dùng vật liệu này cho các ứng dụng khác nhau [1]. Cụ thể hơn, những trang cụ, vật dụng làm từ polymer dẫn điện là:

(1) Chất dẫn điện.

(2) Biến trở.

(3) Tụ điện.

(4) Linh kiện điện tử (diode, transistor).

(5) Linh kiện phát quang (đèn diode, light emitting diode: LED) còn gọi là phát quang điện học (electroluminescence).

[1] J. S. Miller, Adv. Mater., 5 (1993) 587.

(6) Pin.

(7) Bật (switch) đổi màu (electrochromism: đổi màu điện học).

(8) Bộ cảm ứng (sensor).

(9) Vật liệu chắn sóng điện từ.

(10) Vật liệu tàng hình.

(11) Vật liệu chống tĩnh điện.

(12) Vật liệu làm điện cực.

(13) Vật phát nhiệt.

(14) Cơ bắp nhân tạo.

Những trang cụ điện như pin nạp điện, tụ điện, bộ cảm ứng hay chất chống ăn mòn (corrosion) kim loại dùng polymer dẫn điện đã xuất hiện trên thương trường. Ngoài những áp dụng bình thường, các nhà khoa học còn mang một tham vọng thiết kế các loại polymer dẫn điện dùng trong công nghệ cao như vi điện tử (microelectronics), quang điện tử (optoelectronics), pin mặt trời, những áp dụng mà hiện nay silicon và các chất bán dẫn khác đang là những vật liệu chủ lực; hay biến chế thành vật liệu thông minh biết ứng xử do những tác nhân hay kích thích bên ngoài (thí dụ: bật đổi màu, cơ bắp nhân tạo)

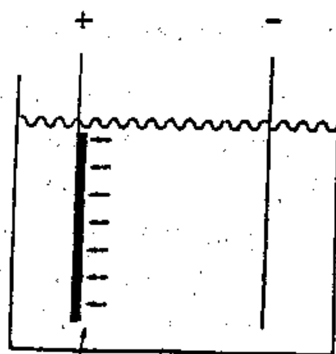
(xem Chương 4 và Chương 7). Như vậy, tiềm năng áp dụng của polymer dẫn điện rất rộng lớn và bao gồm những địa hạt ảnh hưởng trực tiếp đến đời sống con người. Trước khi đi vào những thí dụ của vài áp dụng cụ thể, chúng ta hãy tìm hiểu thêm bản chất và phương pháp tổng hợp của polymer dẫn điện.

3.2 Phương pháp tổng hợp polymer dẫn điện

Trải qua ba thập niên kể từ lúc phát hiện vào năm 1977, đã có hàng ngàn báo cáo khoa học và bằng phát minh mô tả về các phương pháp tổng hợp của các loại polymer dẫn điện. Để giản lược những rườm rà, phức tạp mang tính hàn lâm, phương cách tổng hợp có thể phân ra làm hai loại: (1) phương pháp điện hóa và (2) phương pháp hóa học. Phương pháp (1) cho polymer ở dạng phim và (2) dạng bột. Những polymer dẫn điện thông dụng như PPy, PAn và PT có thể được tổng hợp bằng cả hai phương pháp.

Với phương pháp điện hóa, phim polymer được thành hình trong một bình điện giải đơn giản (Hình 3.1), trong đó chất điện giải là monomer (thí dụ: pyrrole, aniline hay thiophene) và dopant được hòa tan trong nước hay một dung môi thích hợp. Tại cực dương monomer bị oxit hóa kết hợp dopant và đồng thời trùng hợp thành phim. Trong phương pháp hóa học, monomer, dopant và chất

oxit hóa (thí dụ: $FeCl_3$) được hòa tan trong nước hoặc dung môi. Phản ứng trùng hợp xảy ra cho polymer ở dạng bột. Dưới sự chỉ đạo của người hướng dẫn, sinh viên năm thứ nhất hoặc học sinh lớp 12 có thể thực hiện dễ dàng hai phương pháp này.



Hình 3.1: Phương pháp điện hóa dùng bình điện giải để tổng hợp polypyrrole.

Dopant có một ảnh hưởng cực kỳ quan trọng đến mọi tính chất bao gồm vật tính, hóa tính, cơ tính, quang tính, điện tính và tính bền nhiệt của polymer được hình thành. Vì vậy, sự chọn lựa dopant phải thích nghi cho mỗi ứng dụng khác nhau.

Từ khi PA dẫn điện được tổng hợp lần đầu tiên (năm 1977) cho đến đầu thập niên 80 của thế kỷ trước, các loại polymer dẫn điện phần lớn không hòa tan hoặc hòa tan rất ít trong dung môi. Điều này làm cản trở trong việc biến chế các vật liệu này trong những ứng dụng thực tiễn, vì trong quá trình chế tạo những dụng cụ hay linh kiện các vật liệu phải hòa tan được trong dung môi kể cả nước. Trong vòng 10 năm qua, những nỗ lực của các nhà hóa học đã gặt hái được những thành công lớn, biến những polymer dẫn điện không hòa tan trở nên hòa tan bằng cách thay đổi điều kiện tổng hợp hay gắn những nhóm biên (side group) thích nước hay dung môi vào monomer tạo ra những polymer dẫn xuất. Để có giá trị công nghệ, polymer phải hòa tan được trong nước hoặc dung môi không mang độc tính.

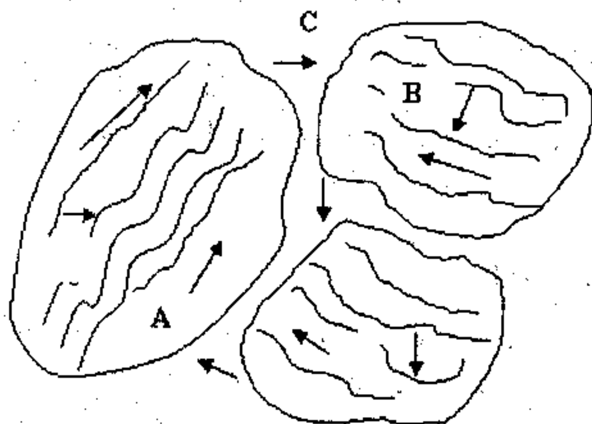
3.3 Điện tính

Ở Chương 2, cơ chế dẫn điện đã được đề cập chi tiết. Lý thuyết và thực nghiệm đã cho biết rằng polaron và bipolaron là nguyên nhân của sự truyền điện trong polymer dẫn điện. Ở thang vi mô, vật liệu polymer được tạo thành từ những mảng do nhiều polymer tích tập lại. Độ dẫn điện của vật liệu không những phụ thuộc vào nồng độ của polaron/bipolaron (phần tử tải điện) mà còn phụ thuộc vào sự di động của điện tử trong mạch polymer,

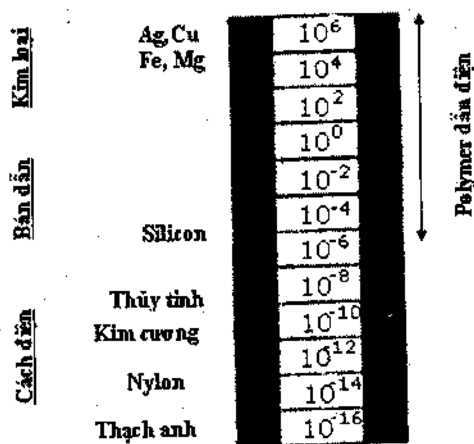
giữa những mạch polymer và giữa những mảng do nhiều polymer tạo nên (Hình 2.9 và 3.2). Nói một cách định lượng hơn, độ dẫn điện σ được diễn tả bằng một công thức như sau,

$$\sigma = n\,\mu\,e \qquad (3.1)$$

n là nồng độ của phần tử tải điện, μ là độ di động, e là điện lượng của điện tử ($1{,}602 \times 10^{-19}$ C).



Hình 3.2: Các loại di động của điện tử trong mạch polymer (mũi tên A), giữa những mạch polymer (mũi tên B) và giữa những mảng do nhiều polymer tạo nên (mũi tên C).



Hình 3.3: Độ dẫn điện (từ 10^{-16} đến 10^{6} S/cm) của các loại vật liệu cách điện, bán dẫn, kim loại và polymer dẫn điện

Mặc dù cơ chế của sự di động của điện tử ở mỗi quá trình vẫn chưa rõ rệt, người ta có thể tổng hợp các loại polymer dẫn điện có mạch phân tử cùng hướng về một chiều để làm tăng sự di dộng của điện tử. Một chiếc xe hơi chạy nhanh hơn trên đường thẳng hơn là trên đường ngoằn ngoèo vô định hướng. Để thực hiện điều này, các nhà hóa học tổng hợp polymer có nhiều tinh thể (crystallite), hoặc trên một bề mặt mang một thứ tự sẵn có, trong từ trường hay kéo dài mẫu phim polymer dẫn điện. Năm 1987, tiến sĩ Naarman (công ty BASF, Đức) kéo phim polyacetylene (PA) dài gần bẩy lần mẫu phim nguyên

thủy, làm tăng độ dẫn điện đến 1,7 × 10^5 S/cm (độ dẫn điện của đồng là 10^6 S/cm). Độ dẫn điện này trở thành kỷ lục cao nhất trong vật liệu polymer. Hình 3.3 so sánh độ dẫn điện của polymer dẫn điện với các vật liệu khác.

3.4 Tính bền

Tính bền môi trường (environmental stability) và tính bền nhiệt (thermal stability) là những yêu cầu cần thiết trong các ứng dụng. PA nhanh chóng trở thành một vật liệu mang tính hàn lâm vì polymer này phản ứng với oxygen trong không khí và thậm chí tự suy thoái trong chân không. May thay, phần lớn những polymer dẫn điện khác như PPy, PAn và PT bền hơn PA không tự suy thoái như PA, vì vậy là ứng viên tốt cho nhiều ứng dụng.

Polymer có những đặc tính cố hữu như nhẹ cân, dễ dàng gia công nhưng cũng có những điểm bất lợi mà ta thường thấy ở các loại polymer (plastic) gia dụng là không chịu nhiệt cao (> 100° C), bị lão hóa và phân hủy trong ánh sáng mặt trời. Polymer dẫn điện cũng không nằm ngoài những ngoại lệ này. Sự suy thoái hóa học, lão hóa dẫn đến sự suy thoái cơ tính (trở nên giòn) và điện tính (giảm độ dẫn điện). Đã có nhiều công trình tìm hiểu và duy trình tính bền của polymer dẫn điện. Dopant cũng có ảnh hưởng trực tiếp đến tính bền của polymer; có

những loại dopant làm chậm hoặc xúc tiến sự suy thoái. Tuy nhiên, vì là một đặc tính cố hữu, sự suy giảm độ dẫn điện trong môi trường nóng và ẩm của polymer dẫn điện là một việc không thể tránh khỏi về lâu về dài. Để duy trì tính năng các trang cụ dùng polymer dẫn điện, người ta phủ một lớp epoxy bảo vệ lên polymer và thường xuyên thay mới vật liệu.

3.5 Áp dụng

3.5.1 Tụ điện

Tụ điện (condenser/capacitor) là một linh kiện điện học dùng để tích điện và phóng điện khi cần thiết. Tụ điện tác dụng như một loại pin nạp điện (rechargeable battery) nhưng có độ phóng điện rất nhanh, mật độ điện năng cao (power density). Cấu tạo của một tụ điện gồm hai điện cực và điện môi (dielectric) ở giữa. Tùy vào các ứng dụng khác nhau, điện môi là chất cách điện có thể là chân không, không khí, giấy, dầu, plastic, mica, parafine, oxide (alumina, titanum oxide, tantalum oxide).

Đặc tính của tụ điện được diễn tả bằng điện dung C và có công thức như sau,

$$C = \varepsilon A/d \qquad (3.2)$$

trong đó ε là hằng số điện môi, A là diện tích của điện cực và d là khoảng cách giữa hai điện cực. Vì vậy, để điện có thể "tụ" ở mật độ cao (điện dung C cao), ε phải to, A rộng và d hẹp. Ta có thể làm một tụ điện đơn giản bằng cách dùng hai miếng nhôm mỏng làm điện cực và một tấm giấy mỏng kẹp ở giữa.

Ta thử làm một con tính khi ta nạp điện cho một tụ điện từ một cục pin gia dụng AA (1,5 V). Cục pin AA có thể tạo một dòng điện có cường độ 2,8 A trong 1 giờ. Ta có những công thức cơ bản như sau,

$$Q = It \qquad (3.3)$$

Q (Coulomb): điện lượng, I (Ampere): cường độ dòng điện, t (giây): thời gian;

$$C = Q/V \qquad (3.4)$$

V (Volt): điện áp của nguồn điện.

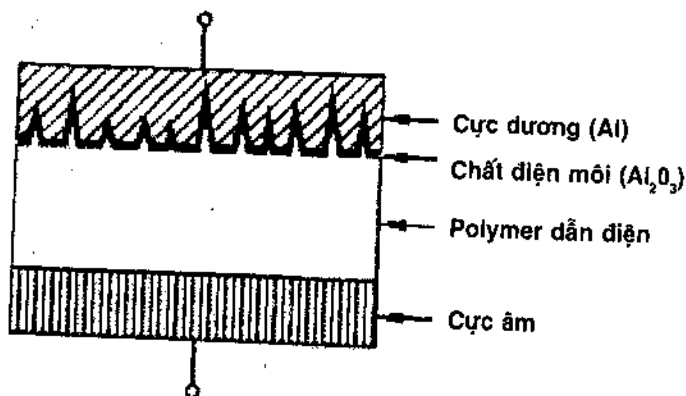
Sau khi được nạp điện từ cục pin AA trong thời gian 1 giờ (3600 giây), tụ điện sẽ có điện dung là,

$$C = (2{,}8 \times 3600)/1{,}5 = 6720 \text{ Farahs} \qquad (3.5)$$

Một tụ điện thông thường mang dung lượng 1 Farah có kích thước từ một hộp sữa đến một chai rượu. Để có

C = 6.720 Farahs, tụ điện phải vài ngàn lần to hơn! Vì vậy, người ta không dùng tụ điện để cung cấp điện mà dùng pin tiện lợi hơn, trừ khi ta cần phóng điện ở một điện áp thật cao. Tuy nhiên, sự ra đời của polymer dẫn điện làm thay đổi cục diện. Polypyrrole có mật độ tụ điện là 100 Farahs/g (1 gram PPy có điện dung 100 Farahs) cho một khả năng thu nhỏ tụ điện với dung lượng tối đa. Người ta gọi đây là siêu tụ điện (supercapacitor).

Trong những năm gần đây, công nghệ điện tử phát triển ở mức độ chóng mặt với những máy móc, dụng cụ điện tử có những yêu cầu như sự thu nhỏ, năng suất cao, ứng đáp nhanh, ít tiêu hao năng lượng. Những đòi hỏi này đưa đến sự cách mạng hóa của các linh kiện điện tử trong đó có tụ điện. Hình 3.4 cho thấy cấu tạo của một tụ điện với điện cực là nhôm và PPy. Oxide nhôm (Al_2O_3) là chất điện môi. Một loại thông dụng khác là tụ điện có điện cực tantalum - một kim loại chuyển tiếp (transition metal) - và PPy với tantalum oxide (Ta_2O_5) là chất điện môi. Trước PPy, manganese dioxide (MnO_2) được dùng làm điện cực. Ngoài mật độ tụ điện cao như đã đề cập ở trên, PPy có độ dẫn điện cao hơn MnO_2 từ 10 đến 100 lần. Khi có chập điện trong tụ điện, PPy sẽ tự động dedoping, nhả dopant để trở thành vật cách điện. Nhờ vậy, tụ điện sẽ tránh được sự bốc khói và phát cháy, độ an toàn gia tăng.



Hình 3.4: Cấu trúc một tụ điện dùng polymer dẫn điện. Bề mặt lồi lõm của chất điện môi làm tăng diện tích bề mặt để tăng dung lượng [2]

Kể từ năm 1991, các công ty Nhật Bản như NEC, Matsushita Electric Industrial (công ty của thương hiệu Panasonic), Nippon Denki sản xuất một loại tụ điện có điện cực là PPy, phần lớn dùng cho máy vi tính, laptop, notebook, máy ảnh kỹ thuật số, điện thoại di động. Cho đến năm 2005, chỉ riêng tại Nhật Bản, số lượng sản xuất đã tăng 200 lần với doanh thu 1,5 tỷ đô-la, tạo việc làm cho hàng chục ngàn người. Các doanh nhân dự đoán thu nhập sẽ tăng 20% hàng năm vì những siêu tụ điện PPy không những là linh kiện quan trọng cho các ứng dụng hiện có mà còn dùng trong những ứng dụng mới nhờ vào sự thu nhỏ và điện dung cao.

---

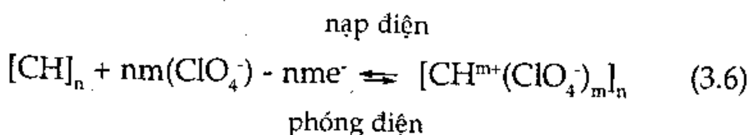
2. Yoshino Katsumi, Dodensei Kobunshi no Hanashi (tiếng Nhật) (Câu chuyện về cao phân tử dẫn điện), 2001, Nikkan Kogyo Shimbun Pub., Tokyo.

3.5.2 Pin nạp điện

Pin nạp điện (rechargeable battery) hay là pin thứ cấp (secondary battery) là một loại pin có thể dùng đi dùng lại nhiều lần bằng cách nạp điện nhờ vào sự phản ứng điện hóa thuận nghịch trong quá trình nạp điện và phóng điện. Ngược lại, pin sơ cấp (primary battery) là loại pin dùng một lần rồi bỏ. Bình điện xe hơi là một loại pin nạp điện xưa nhất được phát minh từ thế kỷ thứ 19. Ngày nay, các loại pin nạp điện cỡ đồng xu là một bộ phận không thể thiếu được trong dụng cụ điện tử thu nhỏ, máy vi tính, điện thoại di động, máy ảnh v.v...

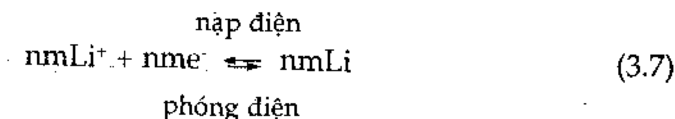
Sự "hợp lý" giữa polymer dẫn điện với ion qua phản ứng oxit hóa và khử hay doping/dedoping (Chương 2) cho polymer dẫn điện một chức năng làm điện cực trong pin nạp điện. Polymer dẫn điện được dùng trong pin lithium. Trong loại pin này, lithium là cực âm và polymer dẫn điện là cực dương. Ý tưởng chế tạo pin lithium/polymer dẫn điện được phát khởi từ nhóm nghiên cứu của giáo sư MacDiarmid vào năm 1981. Nhóm này dùng polyacetylene (PA) (ký hiệu hóa học: $[CH]_n$) làm cực dương, lithium làm cực âm, lithium perchorate ($LiClO_4$) hòa tan trong dung môi propylene carbonate (PC) làm chất điện giải. Cấu tạo của pin được viết vắn tắt là Li/$LiClO_4$ - PC/PA. Pin này có khi phóng điện cho một điện

áp là 3,7 V cao hơn các loại pin gia dụng thông thường (1,5 V). Khi phóng điện, dedoping xảy ra ở PA và khi nạp điện doping xảy ra. Phản ứng thuận nghịch điện hóa trong pin là tại cực dương,



$$[CH]_n + nm(ClO_4^-) - nme^- \underset{\text{phóng điện}}{\overset{\text{nạp điện}}{\rightleftharpoons}} [CH^{m+}(ClO_4^-)_m]_n \qquad (3.6)$$

tại cực âm,



$$nmLi^+ + nme^- \underset{\text{phóng điện}}{\overset{\text{nạp điện}}{\rightleftharpoons}} nmLi \qquad (3.7)$$

Như đã đề cập ở Chương 2, PA là một polymer không bền nhưng vật liệu này cho thấy khả năng dùng polymer dẫn điện làm điện cực pin lần đầu tiên. Theo đó, các loại polymer dẫn điện khác như polyaniline (PAn), polypyrrole (PPy) và polythiophene (PT) được nghiên cứu và ảnh hưởng các loại dopant, chất điện giải cũng được tối ưu hóa. Năm 1987, hai công ty Nhật Bản Bridgestone và Seiko đã cộng tác nghiên cứu, sản xuất và bán ra thị trường loại pin nạp điện nhỏ cỡ đồng xu dùng điện cực hợp kim lithium/nhôm và PAn. Pin có đường kính 20 mm và độ dày khoảng 2 mm. Cấu tạo của pin là Li-Al (cực âm)/$LiBF_4$ - PC (chất điện giải)/ PAn (cực

dương). Pin này có điện áp 3 V với khả năng nạp điện 1.000 lần, được dùng cho máy tính tay, đồng hồ, máy fax. Công ty BASF (Đức) sản xuất loại pin hình trụ dùng điện cực Li và PPy nhưng không gặt hái nhiều thành công trên thị trường.

Lithium là một loại kim loại nhẹ nhiều hoạt tính nên cho điện áp phóng điện cao nhưng cũng dễ bị ăn mòn (corrosion). Tuy nhiên, phản ứng thuận nghịch doping/dedoping (công thức 3.6) ở cực dương polymer giữ được sự cân bằng Li/Li^+ (công thức 3.7) ở cực âm giảm thiểu sự ăn mòn gây ra bởi kim loại Li bị oxit hóa sinh ra Li^+ trong quá trình ăn mòn. Tuy nhiên, pin Li/polymer có những khuyết điểm làm giảm tính cạnh tranh trên thương trường. Trong quá trình nạp điện (công thức 3.6), polymer "nhả" dopant trở lại dạng cách điện. Hệ quả là do sự giảm thiểu độ dẫn điện của điện cực polymer, sự phóng điện không mang lại một hiệu năng lớn.

Một trở ngại khác của polymer dẫn điện là nồng độ dopant có thể kết hợp vào mạch polymer chỉ có thể đạt đến mục tối đa là 33 % cho PPy và 50 % cho PAn. Hệ quả là lượng điện tử di chuyển bị giới hạn (tích số nm trong công thức 3.6 nhỏ) làm giảm khả năng nạp/phóng điện. Một hệ quả khác là để polymer có thể kết hợp dopant ở mức tối đa, dung dịch điện giải trong pin phải chứa

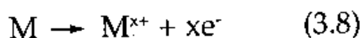
dopant ở một nồng độ gần như bão hòa. Trong ứng dụng pin, polymer dẫn điện không thành công như ứng dụng tụ điện. Mặc dù có những thành quả khả quan ở những năm đầu, Bridgestone và Seiko bắt buộc phải ngừng sản xuất pin Li/polymer vì những lý do kỹ thuật nêu trên và vì sự cạnh tranh của các loại điện cực khác có hiệu năng tốt hơn.

3.5.3 Vật liệu chống ăn mòn

Ăn mòn (corrosion) trong kim loại là một hiện tượng phổ biến trong tất cả những cấu trúc kim loại. Nếu không có những biện pháp thích ứng chống ăn mòn, những tai nạn thảm khốc có thể xảy ra do cầu gãy, nhà sập, rớt máy bay, nổ lò hơi nước, chưa kể đến những mất mát to lớn về vật tư gây ra bởi sự ăn mòn. Mặc dù đã có nhiều đầu tư vào việc chống ăn mòn, nhưng phí tổn gây ra một cách trực tiếp hay gián tiếp bởi sự ăn mòn vẫn còn ở mức 3 % đến 5 % tổng sản lượng quốc gia tại các nước phát triển. Chỉ riêng tại Mỹ, số tiền này là hơn 100 tỷ đô-la vào năm 2000.

Ăn mòn là một quá trình tự nhiên theo đúng qui luật của nhiệt động học. Đó là quá trình biến kim loại thành oxide của chính nó. Người ta còn gọi ăn mòn là quá trình luyện kim ngược, vì luyện kim là biến oxide kim loại từ

quặng mỏ thành kim loại. Vì là một quá trình không thể tránh khỏi theo định luật tự nhiên, ta không thể làm gì hơn là phải chấp nhận nó như là một thực tại và tập trung vào việc chế ngự sự ăn mòn bằng cách làm chậm lại tốc độ hay thay đổi cơ chế ăn mòn. Nguyên nhân chính của sự ăn mòn là oxygen và hơi nước trong không khí. Phản ứng ăn mòn kim loại, M, có thể được biểu hiện bằng công thức sau đây,

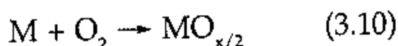


$$M \rightarrow M^{x+} + xe^- \qquad (3.8)$$



$$O_2 + xe^- \rightarrow MO_{x/2} \qquad (3.9)$$

Tổng cộng hai công thức trên, ta có



$$M + O_2 \rightarrow MO_{x/2} \qquad (3.10)$$

Như vậy, trong một môi trường có oxygen M bị oxit hóa cho ra oxide $MO_{x/2}$.

Có nhiều cách để chế ngự ăn mòn. Cách đơn giản và thông thường nhất là phủ lên kim loại một lớp sơn hay nhựa epoxy. Đây là một phương pháp ngắn hạn, vì lâu ngày nước và oxygen cũng sẽ từ từ khuếch tán xuyên qua lớp phủ hoặc trực tiếp thấm vào qua các vết nứt hay lỗ cực nhỏ. Cách thứ hai là tráng lên mặt kim loại một lớp kim loại dễ bị ăn mòn hơn kim loại bị tráng. Sắt tráng

kẽm là một thí dụ. Cách thứ ba là một phương pháp hóa học dùng chromate (Cr_2O_7). Đây là một phương pháp thông dụng, ít tốt kém và rất hữu hiệu. Chromate được dùng cho sắt, nhôm, magnesium và một số kim loại khác. Cơ chế chống ăn mòn của chromate là biến bề mặt của kim loại thành một lớp oxide kim loại. Lớp oxide này và chromate tạo thành một bức tường hóa học chắn sự tấn công của ăn mòn. Chromates đuọc dùng rất nhiều trong nhiều năm. Tiếc rằng chromates là một độc tố gây ung thư và hầu hết các nước trên thế giới đã dần dần loại bỏ chromates và dùng hóa chất khác (thí dụ: phosphate) để chống ăn mòn. Cho đến nay chưa có hóa chất thay thế nào hữu hiệu bằng hay hơn chromate. Trong bối cảnh này, polymer dẫn điện dùng để chống ăn mòn xuất hiện.

Trong một cuộc hội thảo khoa học của Hội Hóa học Mỹ (American Chemical Society) vào năm 1994, Wrobleski và cộng sự viên [3] thuộc viện nghiên cứu Los Alamos National Laboratory và NASA (Mỹ) lần đầu tiên trình bày một bài báo cáo chống ăn mòn dùng PAn, gây không ít sự chú ý của các nhà khoa học trong lĩnh vực điện hóa, chống ăn mòn và polymer. Họ phủ lên bề mặt của sắt một lớp PAn mỏng. Sau đó họ dùng dao lam gạch

[3] D. A. Wrobleski, B. C. Benicewicz, K. G. Thompson, C. J. Bryan, Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.), 35 (1994) 265.

một đường dài trên lớp phủ để lộ sắt và đặt mẫu thí nghiệm này trong một môi trường ăn mòn có hơi acid hydrochloric (HCl). Trong cùng điều kiện thí nghiệm, mẫu không được phủ bởi PAn sinh ra nhiều sản phẩm ăn mòn màu đỏ, chứng tỏ sự hiện diện của oxide sắt. Ngược lại, mẫu có phủ PAn vẫn còn được bảo toàn.

Cơ chế chống ăn mòn của polymer dẫn điện vẫn chưa có một sự đồng thuận và thống nhất giữa các nhóm nghiên cứu. Có người chủ trương polymer ở dạng doped (kết hợp với dopant) có chức năng chống ăn mòn hữu hiệu hơn dạng không doped. Có người chủ trương ngược lại. Dù ở trường phái nào, cơ chế chống ăn mòn cũng không ngoài bốn trường hợp sau: (1) polymer dẫn điện là một màn chắn giống như một lớp sơn; (2) dopant của polymer dẫn điện là nguồn cung cấp ion chống ăn mòn; (3) polymer dẫn điện sẽ bị oxit hóa dễ hơn kim loại nên có thể bảo toàn kim loại được phủ, tương tự như kẽm của sắt tráng kẽm, và (4) polymer dẫn điện có chức năng tạo ra một lớp phủ oxide thụ động ngăn lại sự ăn mòn giống như tác dụng của chromate. Trong những khả năng này, thí nghiệm của Wrobleski và cộng sự viên trực tiếp phủ nhận trường hợp (1). Trường hợp (2) cho biết không nên dùng ion mang tính xúc tiến sự ăn mòn, và cũng cho biết tác dụng chống ăn mòn sẽ yếu dần theo thời gian khi

nguồn ion cạn kiệt. Hai trường hợp còn lại (3) và (4) có thể là hai cơ chế chính nếu polymer dẫn điện có một tác dụng chống ăn mòn lâu dài.

Thí nghiệm của Wrobleski đưa đến một loạt nghiên cứu tương tự kéo dài gần một thập niên của nhiều nhóm nghiên cứu khác trên toàn thế giới dùng những loại polymer dẫn điện khác nhau như PPy, PT và các polymer dẫn xuất vào việc chống ăn mòn trong sắt, nhôm, đồng, magnesium. Người viết và cộng sự viên lần đầu tiên công bố thành quả chống ăn mòn trong magnesium bằng một lớp sơn epoxy trộn với bột PPy [4]. Trong một môi trường ăn mòn như nước muối, bột PPy trợ giúp việc thành hình một lớp magnesium oxide chặn lại sự tấn công của sự ăn mòn. Được biết magnesium là một kim loại rất giàu hoạt tính điện hóa, dễ dàng đưa đến sự ăn mòn. Đặc biệt, magnesium trong nước muối tức khắc gây ra phản ứng sủi bọt.

Công ty Ormecon (Đức) dưới sự lãnh đạo kỹ thuật của tiến sĩ Bernard Wessling sản xuất PAn dưới dạng keo (colloid) chống ăn mòn có tên thương hiệu là CORRPASSIV™. Dựa trên kết quả nghiên cứu của Ormecon, CORRPASSIV™ phủ lên sắt, nhôm hay đồng

---

4 V.-T. Truong, P. K. Lai, B. T. Moore, R. F. Muscat, M. S. Russo, Synth. Met., 110 (2000) 7.

sẽ tạo nên oxide (Fe_2O_3, Al_2O_3, CuO) ngăn chặn sự ăn mòn. Trong một quảng cáo về sản phẩm chống ăn mòn, Ormecon tuyên bố sườn sắt của một kiến trúc thuộc nhà ga Hamamatsu (Nhật Bản) đã được xử lý chống ăn mòn thành công dùng CORRPASSIV™. Thương phẩm CORRPASSIV™ vẫn còn bán trên thương trường nhưng hiệu quả chống ăn mòn của vật liệu này có giới hạn và vẫn còn kém xa chromate.

Những hoạt động nghiên cứu về đặc tính chống ăn mòn của polymer dẫn điện diễn ra rất sôi nổi trong vòng một thập niên kể từ công trình của Wrobleski và cộng sự viên (1994). Viện Kỹ thuật Nhiệt đới và Viện Hóa học (thuộc Viện Nghiên cứu Khoa học và Công nghệ Quốc gia) tại Hà Nội cũng có những đóng góp quan trọng. Từ những công trình nghiên cứu hàn lâm này, người ta biết rằng các loại polymer mang nối liên hợp, dẫn điện (trạng thải doped) hay không dẫn điện (trạng thái dedoped), đều phản ứng với kim loại. Sự tác động của polymer lên bề mặt kim loại phụ thuộc vào những đặc tính liên quan đến điện tử, hóa học và điện hóa. Vì vậy, hiệu quả của việc chế ngự ăn mòn không những tùy thuộc vào polymer và dopant, phương pháp phủ lên mặt kim loại, mà còn tùy thuộc vào môi trường xung quanh như nhiệt độ, pH và cách xử lý bề mặt của kim loại. Không gì ngạc nhiên khi đã có hàng trăm báo cáo xuất hiện trên các tạp

chí chuyên ngành trong vòng một thập niên, nhưng cho đến nay vẫn chưa có một "cơ chế chung" cho hiện tượng chống ăn mòn của polymer dẫn điện.

Trên phương diện ứng dụng, polymer dẫn điện gặp những trở ngại do đặc tính cố hữu của polymer; chẳng hạn như sự biến thoái gây ra bởi tia tử ngoại trong ánh sáng mặt trời, oxygen, hơi nước trong không khí, và sự lão hóa do nhiệt. Những sự suy thoái hóa học này đương nhiên triệt tiêu hiệu quả chống ăn mòn khi lớp phủ polymer dẫn điện bị đặt trong môi trường khắc nghiệt, nhất là môi trường nhiều ánh sáng mặt trời, nóng và ẩm. Tóm lại, cho đến nay vẫn chưa có một vật liệu khả dĩ nào có thể hoàn toàn thay thế chromate trong việc chống ăn mòn.

3.5.4 Bộ cảm ứng

Trong khi tính bền là một trong những yêu cầu cho các ứng dụng của polymer dẫn điện, nhược điểm không bền trong môi trường vì nhiệt, hơi nước, hóa chất, không khí lại là điều kiện cần thiết cho áp dụng của bộ cảm ứng (sensor/detector). Tuy nhiên, trong áp dụng này, "nhược điểm" cần phải được điều chỉnh và tối ưu hóa. Sự kết hợp giữa hóa tính và điện tính của polymer dẫn điện có ảnh hưởng rất lớn trong việc phát triển và chế tạo loại trang cụ cảm ứng mới.

Nguyên lý của bộ cảm ứng dùng polymer dẫn điện dựa vào sự biến đổi của độ dẫn điện khi được tiếp xúc với môi trường. Bề mặt polymer được thiết kế để có thể tác động với ion, ion kim loại, hóa chất và protein. Một trong những áp dụng đơn giản nhất là phát hiện sự hiện hữu của nước hay hơi nước. Tùy theo thể loại của polymer, khi tiếp xúc với nước, độ dẫn điện có thể tăng hoặc giảm. PPy tổng hợp bằng phương pháp hóa học cho ra dạng bột. Loại bột này khi tiếp xúc với hơi nước sẽ làm độ dẫn điện giảm rất nhanh, có thể dùng để làm bộ cảm ứng phát hiện nước trong cánh máy bay [5]. Cánh máy bay rỗng làm bằng nhôm. Để hoàn thành cánh máy bay, mặt trên và mặt dưới của cánh được dán vào một thể xốp nhôm hình tổ ong để gia cường. Tuy nhiên, nếu nước thâm nhập vào chỗ dán, nhôm sẽ bị ăn mòn và chất keo dán bị phá hủy. Cánh sẽ bị phân hủy và thảm họa xảy ra. Bột PPy có thể đặt vào nơi dán ở những nơi hiểm yếu của cánh. Điện trở (độ dẫn điện) của bột sẽ được ghi nhận thường xuyên để phát hiện nước trước khi ăn mòn xảy ra. Đây là một bộ cảm ứng nước/hơi nước đơn giản, ít tốn kém nhưng là một trang cụ cảnh báo quan trọng.

---

[5] V.-T. Truong, C. L. Olsson-Jacques, R. F. Muscat, M. S. Russo, (2000), Research Report "A Sensor for Water Detection in Aircraft Adhesive Bondline", DSTO-RR-0172.

Khi polymer dẫn điện tiếp xúc với hóa chất ở thể lỏng hay khí, độ dẫn điện thay đổi. Độ nhạy có thể ở mức phần triệu (ppm) của hơi hóa chất trong môi trường. Cơ chế cảm ứng là do phản ứng của chất phân tích (analyte) với polymer và/hay dopant đưa đến sự thay đổi nồng độ dopant hay sự thay đổi hình dạng (conformation) của mạch polymer. Những sự thay đổi này có ảnh hưởng lớn đến độ dẫn điện. Sự thay đổi hình dạng mạch polymer sẽ làm tăng hoặc giảm độ dẫn điện vì độ di động điện tử bị biến đổi (công thức 3.1). Vì vậy, sự chọn lựa mạch polymer và dopant phải thích hợp cho từng ứng dụng khác nhau để có một độ nhạy tối đa. Người ta gọi bộ cảm ứng hóa chất là "lỗ mũi" điện tử (electronic nose) để phát hiện mùi hôi, mùi hương hay vị ở nồng độ rất thấp. NO_2 (khí độc do ô nhiễm không khí), H_2S (mùi nước cống), NH_3 (mùi khai) là những loại khí có ảnh hưởng mạnh trên độ dẫn điện. Mũi điện tử dùng polymer dẫn điện đã có mặt trên thị trường và được sử dụng nhiều trong công nghệ thực phẩm, rượu, các thức uống. Polymer dẫn điện cũng được phủ lên tơ sợi cài vào các bộ quân phục phát hiện khí độc chống vũ khí hóa học.

Polymer dẫn điện gây được nhiều sự chú ý trong lĩnh vực cảm ứng sinh học (bio-sensing). Từ năm 2000 cho đến 2005, đã có gần 300 bài báo cáo khoa học về bộ cảm ứng sinh học dùng polymer dẫn điện. Bộ cảm ứng sinh học

(biosensor) được dùng để phân tích và định lượng các phân tử sinh học (chất phân tích) như đường glucose, cholesterol, urea, thuốc diệt cỏ, thuốc trừ sâu, có ảnh hưởng trực tiếp đến sức khỏe con người. Để phát hiện và định lượng những phân tử này người ta sử dụng các loại enzyme thích nghi và kết hợp với mạch polymer dẫn điện. Enzyme có thể kết hợp với polymer dẫn điện ở dạng dopant, hay được phủ lên bề mặt của polymer. Enzyme sẽ phản ứng với chất phân tích cho ra những hợp chất làm thay đổi độ dẫn điện của lớp phim polymer. Hiện nay, PPy, PAn và poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT) là ba loại polymer thông dụng trong bộ cảm ứng sinh học.

3.6 Lời kết

Áp dụng tụ điện là một thành công lớn, nhưng pin nạp điện lại là một thất bại. Áp dụng chống ăn mòn xuất phát từ áp lực công chúng là phải thay thế độc chất chromate và từ số tổn thất khổng lồ do sự ăn mòn gây ra hàng năm. Nhiều nghiên cứu hoạt tính điện hóa của polymer dẫn điện khẳng định tính chống ăn mòn của vật liệu này. Thương phẩm CORRPASSIV™ xuất hiện nhưng khả năng chống ăn mòn có giới hạn, giới tiêu thụ không mặn mà vì sản phẩm vẫn còn kém vật liệu cổ điển - chromate. Áp dụng trong cảm ứng có phát triển khả quan trong lĩnh

vực sinh học. Một số doanh nghiệp đã sản xuất bộ cảm ứng sinh học dùng polymer dẫn điện cho y khoa, công nghiệp chế biến thực phẩm và dược liệu và để chế ngự ô nhiễm môi trường, kiểm soát vũ khí sinh hóa học.

Khả năng áp dụng của polymer dẫn điện còn nhiều hơn những thí dụ vừa được nêu trên đây. Trên quan điểm thực dụng, có thể nói rằng chưa có một vật liệu nào cống hiến nhiều ứng dụng đa ngành bao gồm hóa học, vật lý, điện hóa, điện học, sinh học như polymer dẫn điện. Nhưng điều này không có nghĩa là tất cả những áp dụng sẽ trở thành sản phẩm. Từ một khám phá trong phòng thí nghiệm đến một thương phẩm bán ra thị trường là một quá trình dài và gay go. Những vật liệu mới được sử dụng vào những áp dụng cũ phải cạnh tranh với những vật liệu hiện có cần phải chứng tỏ sự ưu việt về phẩm chất cũng như trong quá trình chế tạo. Theo cái nhìn của doanh nhân, vật liệu mới phải nhiều lần tốt hơn và nhiều lần rẻ hơn vật liệu cũ thì mới có thể tạo ra một thương phẩm mang nhiều lợi nhuận cho nhà sản xuất và được chấp nhận rộng rãi trên thị trường. Dù sao, vật liệu này quả thật là một biểu hiện của sự thành công của khoa học ứng dụng.

Khi cao trào nghiên cứu polymer dẫn điện đang lên vào những năm đầu thập niên 90 của thế kỷ trước, một

nhà nghiên cứu đã lạc quan đưa ra một danh sách ứng dụng polymer dẫn điện vào nhà ở:

1. Mái nhà sẽ được phủ polymer dẫn điện để biến hoán năng lượng mặt trời thành điện.
2. Tường nhà sẽ được phủ polymer dẫn điện làm ấm nhà bằng bơm nhiệt điện hóa (electrochemical heat pump).
3. Sợi quang học (optical fibres) được phủ polymer dẫn điện dùng làm bộ cảm ứng.
4. Sơn hoặc vẹc-ni chống tĩnh điện để tránh bụi bám.
5. Cửa sổ "thông minh".
6. Màn hình tivi vừa to, nhẹ, mỏng có thể dán tường.
7. Ăng-ten nhận tín hiệu từ vệ tinh.
8. Tơ sợi phát nhiệt (cho mền, khăn trải giường).
9. Loa phóng thanh.
10. Polymer dẫn điện dán vào tường cho các ứng dụng dẫn điện.
11. Đèn diode phát quang cho các bộ cảm ứng trong nhà.

Khả năng áp dụng polymer dẫn điện hoàn toàn theo kịch bản trên sẽ rất hiếm vì những hạn chế khách quan, giá cả và đòi hỏi của nhu cầu, nhưng chắn chắn sẽ có vài

áp dụng thích hợp. Chẳng hạn, nhà ở sẽ được thiết kế dùng cửa sổ "thông minh". Màn hình tivi/video cực mỏng có thể dán lên tường vừa làm màn hình vừa thay thế tranh vẽ. Một ngày nào đó trong tương lai, ta có thể dùng đĩa cứng CD để hiển thị những tranh vẽ trên màn hình polymer dẫn điện, gia chủ có thể vừa nhâm nhi ly cà phê vừa bấm nút bộ điều khiển từ xa, từ từ thưởng thức lúc thì tranh thủy mặc, lúc thì tranh sơn dầu Picasso, Van Gogh, hoặc cứ để yên bức tranh cho việc trang trí nội thất. Và đây không phải là chuyện khoa học viễn tưởng.

4

Những áp dụng liên quan đến sóng điện từ

Ta muốn vớt ai ra ngoài sóng điện
Để nhìn sắc mặt với làn da

(Hàn Mặc Tử)

4.1 Dẫn nhập

Trị số của khe dải năng lượng và dải bipolaron của polymer dẫn điện nằm trong khoảng năng lượng bức xạ của tia hồng ngoại (nhiệt), ánh sáng thấy được và tia tử ngoại. Đây là vùng sóng điện từ vây quanh ta và mang lại sự sống cho vạn vật trên quả đất này. Có phải đây là sự sắp xếp của thượng đế hay chỉ là một sự ngẫu nhiên có tính lôgic thường thấy trong khoa học? Dù theo một ý thức vô thần hay hữu thần, khi nhìn từ góc độ thực dụng, sự trùng hợp năng lượng ở vùng sóng điện từ quan trọng này cho thấy khả năng áp dụng tiềm tàng của polymer dẫn điện liên hệ đến nhiệt, ánh sáng và màu sắc.

Như sẽ đề cập ở phần sau, khe dải năng lượng không những là một yếu tố quyết định điện tính của một vật liệu (cách điện, dẫn điện hay bán dẫn) (Chương 2), mà còn là một biến số vô cùng quan trọng trong việc thiết kế một vật liệu cho những áp dụng quang học, hay quang điện tử (optoelectronics) mà sự phát quang, sự đổi màu (chromism) và hấp thụ sóng là những thí dụ điển hình. Tính thuận nghịch doping/dedoping của các polymer mang nối liên hợp chẳng qua là một dạng của oxit hóa/khử trên quan điểm điện hóa. Nhưng trên quan điểm vật lý chất rắn doping/dedoping liên hệ trực tiếp sự thành hình (khi doping) hay biến mất (khi dedoping) của hai dải năng lượng phụ bipolaron (Hình 2.7). Sự thành hình của dải năng lượng phụ đưa đến sự hấp thụ quang học có trực tiếp liên hệ đến sự đổi màu điện học (electrochromism). Trong khi sự phát quang và sự đổi màu điện học phản ảnh bản chất vi mô của polymer dẫn điện, sự tác động của vi ba (microwave) trên polymer dẫn điện là hiện tượng vĩ mô liên quan đến sự phản xạ, truyền xạ và hấp thụ sóng điện từ. Vì vậy, sự tương tác này tùy thuộc vào những biến số biểu hiện đặc tính vĩ mô như độ dẫn điện và hằng số điện môi (dielectric constant) của vật liệu. Vi ba là vùng sóng radar. Khả năng hấp thụ vi ba đưa đến áp dụng vật liệu "tàng hình" trong quân sự.

Ánh sáng thấy được, tia hồng ngoại và sóng vi ba (radar) là những vùng sóng điện từ nối tiếp nhau theo thứ tự độ dài sóng từ nanomét (nm) đến centimét (cm). Trong chương này, những ứng dụng của polymer dẫn điện như phát quang, đổi màu, hấp thụ tia hồng ngoại và hấp thụ sóng radar gây ra do hệ quả tương tác với những vùng sóng điện từ này sẽ được mô tả.

4.2 Câu chuyện về sự phát quang

"Let there be light"

(Genesis)

Trong buổi khai thiên lập địa, Chúa đã phán "Ánh sáng hãy hiện ra". Và ánh sáng xuất hiện, vì vạn vật không thể sống với màn đêm. Điều này là một sự thật hay chỉ là huyền thoại hoàn toàn tùy vào đức tin của từng cá nhân. Nhưng có điều chắc chắn rằng để có các loại ánh sáng như ta đang có hiện nay, con người cần nhiều ngàn năm để hiểu định luật của thiên nhiên cho việc phát minh và sáng tạo. Loài người sẽ không hiện hữu và không tiến hóa nếu không có ánh sáng. Con người đã phát hiện ra lửa, tạo ra lửa và dùng lửa như một nguồn sáng vào thời tiền sử xa xăm. Trước khi được điện khí hóa, trải qua hàng ngàn năm và cho đến thập niên 70 của thế kỷ trước, người ta vẫn còn dùng những cây đèn dầu, hoặc sang

hơn một chút những cây đèn "măng xông" rực sáng đốt bằng hơi dầu để xua đuổi màn đêm.

Cuối thế kỷ thứ 19, Thomas Edison tạo ra một cuộc cách mạng "ánh sáng" qua sự phát minh và hoàn thiện bóng đèn phát quang nhờ ánh sáng của một điện trở được làm nóng lên khi có một dòng điện chạy ngang. Cơ học lượng tử xuất hiện cách đây 100 năm đã thay đổi sự hiểu biết về vật lý của thế giới vi mô. Trong lĩnh vực phát quang, bộ môn này cho ta biết những bước nhảy lượng tử trong năng lượng, sự di chuyển của điện tử và sự hiện hữu của quang tử (hạt ánh sáng, photon). Kết quả là người ta có thể tạo ra ánh sáng mà không cần phải đốt cháy một vật liệu hay làm nóng vật đó lên. Sự phát huỳnh quang của đèn nê-ông bằng hơi thủy ngân cho muôn màu sắc rực rỡ ở những chốn phồn hoa đô hội về đêm, là cuộc cách mạng "ánh sáng" lần thứ hai nhờ vào cơ học lượng tử. Màn hình tivi dùng cực cathode được phát triển dựa vào những nguyên tắc của sự phát huỳnh quang. Sự phát quang không dừng ở đây. Màn hình mỏng tinh thể lỏng (liquid crystal) dùng cho máy vi tính và tivi đang thay thế cho màn hình cổ điển dùng cực cathode to đùng, nặng nề, tiêu hao nhiều năng lượng. Con người vẫn chưa thỏa mãn. Sự hiếu kỳ cộng thêm nhu cầu của con người là một nguyên nhân thúc đẩy con người tìm kiếm những vật liệu phát quang hữu hiệu hơn.

Rồi đây màn hình tinh thể lỏng cũng sẽ được thay thế bằng màn hình lợi dụng những chất hữu cơ phát quang, rất mỏng và ít tiêu hao năng lượng.

Polymer dẫn điện là một loại vật liệu hữu cơ được dùng làm vật liệu phát quang. Để hiểu rõ vai trò phát quang trong polymer dẫn điện, sự phát quang của chất bán dẫn và những vật liệu hữu cơ có cấu trúc của phân tử nhỏ sẽ được đề cập. Trong phần này, chúng ta hãy xem cuộc cách mạng "ánh sáng" lần thứ ba với các loại đèn dùng chất bán dẫn và các vật liệu hữu cơ gồm polymer dẫn điện và phân tử nhỏ đã và đang được triển khai như thế nào.

4.2.1 Đèn phát quang bán dẫn diode

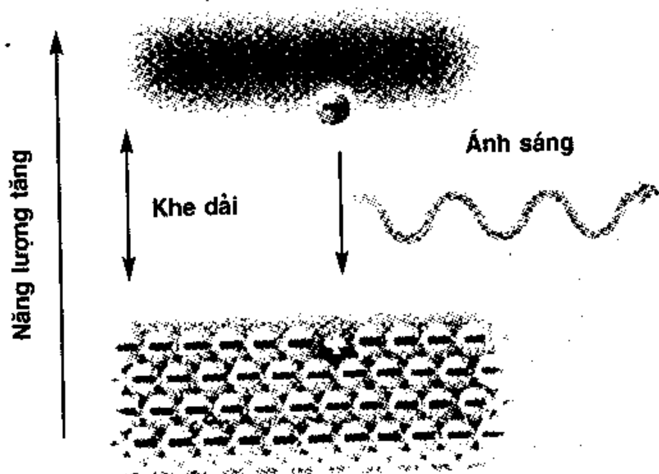
Các chất hay hợp chất bán dẫn như silicon (Si), germanium (Ge), gallium arsenide (GaAs) đã khai sinh ra một linh kiện điện tử quan trọng là transistor vào năm 1947, và cũng là những vật liệu quan trọng cho việc phát quang "lạnh" (khác với phát quang nóng do điện trở của Thomas Edison). Vào năm 1962, đèn phát quang diode (light emitting diode, LED) đã được chế tạo dựa trên nguyên tắc phát quang điện học (electroluminescence). Được gọi là diode là vì bộ phận phát quang của đèn được cấu tạo bởi chất bán dẫn giàu điện tử nối với một chất bán dẫn khác

giàu những lỗ trống; những lỗ trống có thể xem như là hạt mang điện tích dương (+). Gallium arsenide (GaAs) là một trong những chất bán dẫn đầu tiên được dùng làm vật liệu phát quang. Chất này phát quang màu đỏ và tia hồng ngoại. Ngày nay, những đèn LED nhỏ cho ánh sáng đỏ đã được thương mãi hóa và sử dụng rất nhiều trong các máy tính tay (calculator), đồng hồ v.v... Khó khăn nhất là việc chế tạo đèn diode màu xanh và màu trắng. Tuy nhiên, kể từ thập niên 90 của thế kỷ trước, hàng loạt hợp chất bán dẫn đã được chế tạo cho ra đèn diode phát ánh sáng từ màu đỏ đến màu tím.

Sự ra đời của đèn LED đưa đến sự cáo chung của đèn bóng Edison. Đèn LED có thể làm nhỏ, tiêu hao ít năng lượng, hiệu suất phát quang lớn và tuổi thọ dài. Đèn LED có hiệu suất 10 lần lớn hơn đèn bóng và có tuổi thọ kéo dài khoảng 100.000 giờ so với đèn bóng là 1.000 giờ. Hiện nay, ta có thể thấy ứng dụng của đèn diode ở khắp mọi nơi, từ cái đèn pin, đèn nhấp nháy xe đạp, đèn hiệu ô tô đến những màn hình tivi khổng lồ treo ở các tòa nhà trong thành phố.

Hiện tượng phát quang điện học xảy ra khi có một dòng điện chạy ngang diode, một điện tử (điện tích âm) sẽ phối hợp với một lỗ trống (+); sự phối hợp sẽ làm cho điện tử nhảy từ một mức năng lượng cao xuống một năng

lượng thấp hơn. Quá trình nhảy từ cao xuống thấp cho ra một năng lượng dư thừa. Năng lượng này, tùy theo khe dải năng lượng (Chương 2) của môi trường bán dẫn, sẽ được phát tán ra ngoài dưới dạng tia hồng ngoại, ánh sáng thấy được và tia tử ngoại (Hình 4.1).



Hình 4.1: Hai dải năng lượng và khe dải. Các điện tử (hạt mang điện âm (-)) chiếm cứ dải năng lượng thấp. Năng lượng dư thừa do sự phối hợp điện tử ở năng lượng cao với lỗ trống (+) được biến thành ánh sáng. Màu (độ dài sóng) của ánh sáng được quyết định bởi trị số của khe dải.

Mắt con người có thể nhìn được ánh sáng với độ dài sóng từ 380 nm (ánh sáng tím) đến 720 nm (ánh sáng đỏ). Sóng mang năng lượng và năng lượng tỉ lệ nghịch với độ dài sóng. Như vậy, năng lượng của ánh sáng thấy được là 1,7 eV (720 nm) đến 3,3 eV (380 nm) (Bảng 1). Sóng điện từ có độ dài sóng nhỏ hơn 380 nm là tia tử ngoại và lớn hơn 720 nm là tia hồng ngoại (nhiệt). Thật là một ngẫu nhiên thú vị khi các trị số của khe dải năng lượng của các chất bán dẫn và một số vật cách điện nằm gọn trong vùng năng lượng của tia hồng ngoại, ánh sáng thấy được và tia tử ngoại. Sự ngẫu nhiên này có liên hệ đến sự phát quang và sự đổi màu điện học (Tiết 4.3).

Bảng 1: Độ dài sóng và năng lượng sóng.

Ánh sáng	*Độ dài sóng (nm)*	*Năng lượng sóng (eV)*
Tia tử ngoại	ngắn hơn 380	lớn hơn 3,3
Tím	380	3,3
Xanh	450	2,8
Xanh lá cây	530	2,3
Vàng	580	2,1
Đỏ	720	1,7
Tia hồng ngoại	dài hơn 720	nhỏ hơn 1,7

Khi một điện tử phối hợp với lỗ trống (+) để từ mực năng lượng cao tụt xuống mực thấp hơn, thì khoảng cách hai mực này chính là khe dải năng lượng của môi trường

vật chất nơi mà sự phối hợp xảy ra. Nói một cách đơn giản hơn, nếu ta muốn có sự phát quang màu đỏ, ta sẽ thiết kế một vật liệu có khe dải trong khoảng 1,7 eV. Kim cương có trị số khe dải lớn hơn 5 eV, nên khi là một môi trường phát quang thì kim cương sẽ phát ra tia tử ngoại (Bảng 1). Các hợp chất bán dẫn của gallium (Ga) như GaAs, GaAsP, AlGaP, GaP, InGaN có trị số khe dải từ 1 eV đến 3,5 eV nên có thể phát ra toàn thể màu của ánh sáng thấy được.

Trong những năm đầu của thập niên 60 của thế kỷ trước, hợp chất GaAs, GaAsP phát ánh sáng đỏ với hiệu suất rất nhỏ, cứ 1.000 điện tử thì mới cho ra một quang tử (photon). Hiệu suất chỉ có 0,1% vì sự phối hợp giữa điện tử và lỗ trống (+) không hiệu quả. Có những trường hợp sự phối hợp xảy ra không cho ra quang tử mà chỉ cho ra nhiệt. Đến năm 1999, Michael Kramers và cộng sự viên tại công ty Hewlett-Packard tăng hiệu suất lên đến 55 % nhờ phương pháp bẫy điện tử và lỗ trống (+) để xác suất gặp gỡ nhiều hơn. Đây là một bước nhảy vượt bực do những cuộc hôn phối âm dương vô cùng hiệu quả xảy ra trong một môi trường cô lập, sinh sản ra một đàn con quang tử mang đến những chùm tia sáng mỹ miều cho thiên hạ! Việc tăng hiệu suất làm tăng cường độ ánh sáng và giảm nhiệt. Ngày hôm nay, đèn diode có thể sử dụng ở điện áp vài volt, tỏa sáng với cường độ tương đương với

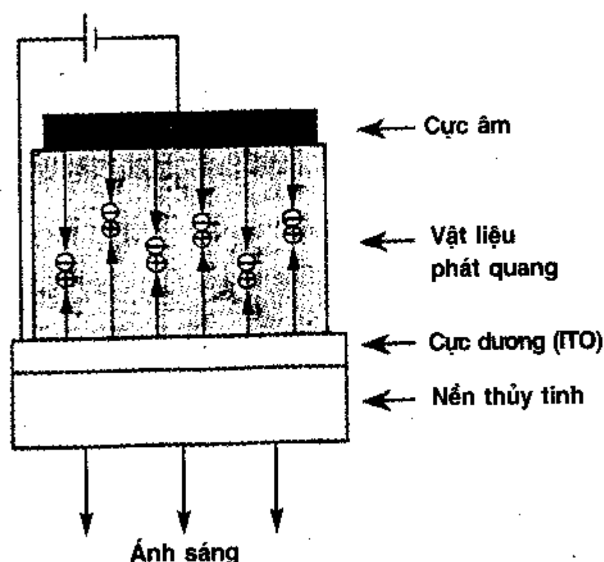
đèn bóng cổ điển nhưng tiêu hao chỉ bằng 1/10 năng lượng. Nhưng các nhà khoa học không ngừng ở đây.

4.2.2 Đèn phát quang hữu cơ

Trong khi đèn bán dẫn LED dần dần được hoàn thiện và cho ra nhiều màu sắc, những vật liệu phát quang khác xuất hiện. Đây là những vật liệu hữu cơ vô định hình (amorphous) khác với chất bán dẫn là vật chất kết tinh (crystalline). Vật liệu hữu cơ là vật liệu có nguyên tố cấu thành chính là carbon. Cũng nhờ đặc tính vô định hình, các đèn phát quang hữu cơ (OLED, organic light emitting diode) có thể được chế tạo bằng một quá trình đơn giản hơn và nhờ đó làm giảm giá thành. Thật ra, đèn phát quang dùng tinh thể hữu cơ như anthracene, naphthalene và pyrene (có cấu tạo của những nhân benzene dính vào nhau) đã được biết hơn 20 năm. Tuy nhiên, các tinh thể này không bền, hiệu suất không cao. Điện áp sử dụng phải ít nhất 10 V, nhưng thông thường phải ở phạm vi 50 V đến 100 V. Đèn phát quang hữu cơ nhanh chóng bị bỏ quên vì không có giá trị thực tiễn. Tuy nhiên, vào năm 1987 một loại đèn phát quang hữu cơ được phát hiện tại công ty Eastman Kodak (Mỹ) [1]. Ba năm sau đó, nhóm nghiên cứu của giáo sư Richard Friend [2] tại đại học Cambridge (Anh) tuyên bố thành quả dùng polymer dẫn

điện làm môi trường phát quang (polymer light emitting diode/device, PLED).

Tương tự như đèn bán dẫn LED, các loại đèn dùng chất hữu cơ hay polymer này có thể phát quang ở điện áp vài volt. Nhưng khác với LED có trung tâm phát quang là chất bán dẫn với kích thước vài mm, trung tâm phát quang của OLED và PLED có cấu trúc "sandwich" (bánh mì kẹp) rất mỏng với độ dày của toàn thể các lớp phủ vào khoảng vài trăm nanomét (1 nm = 10^{-9} m), tương đương với 1/1.000 độ dày sợi tóc (Hình 4.2).



Hình 4.2: Cấu tạo đèn OLED và PLED.

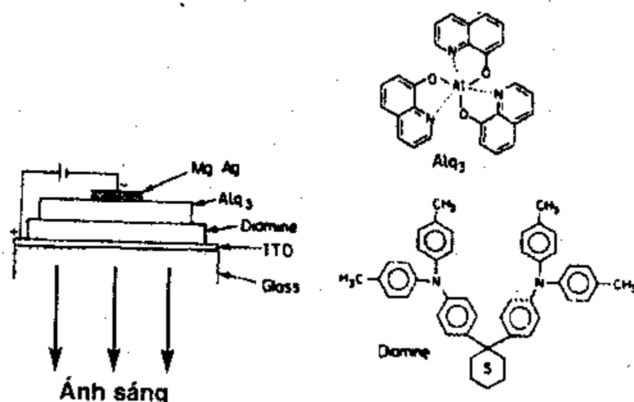
Như trong hình vẽ, từ dưới lên ta có một nền thủy tinh được phủ một lớp mỏng indium-tin-oxide (ITO). ITO là một oxide dẫn điện cung cấp các lỗ trống (+) khi nối với cực dương của một nguồn điện. Sau khi được phủ bởi ITO thủy tinh vẫn còn trong suốt và ta có thể thấy sự phát quang từ "khung cửa" thủy tinh này. Các nhà khoa học rất may mắn có một vật liệu như ITO, vừa dẫn điện, vừa chịu nhiệt và cho ra những hạt mang điện tích dương (lỗ trống). ITO có thể phủ lên những tấm plastic trong suốt cho trong những áp dụng thực tế. Tóm lại, ITO không thể thiếu trong việc phát triển OLED và PLED. Trên lớp ITO là môi trường phát quang. Môi trường phát quang có thể được thiết kế một hay nhiều lớp phủ khác nhau để tối ưu hóa sự phát quang (trong hình vẽ chỉ có một lớp). Sau cùng là lớp cung cấp điện tử chẳng hạn như nhôm (Al), calcium (Ca) hay magnesium (Mg). Lớp này được nối với cực âm của nguồn điện. Khi cho dòng điện chạy qua cấu trúc này, sự phối hợp của điện tử và lỗ trống (+) sẽ xảy ra trong môi trường phát quang. Giống như chất bán dẫn, độ dài sóng của ánh sáng phát ra tùy vào trị số khe dải của môi trường.

Năm 1987, trong khi khảo sát một loại pin mặt trời (solar cell) dùng chất hữu cơ, Ching W. Tang và Steve A. VanSlyke của công ty Eastman Kodak (Mỹ) hết sức ngạc nhiên khi có một dòng điện chạy ngang thì ánh sáng màu

xanh xuất hiện từ chất hữu cơ. Hai nhà khoa học này bỏ lửng công trình pin mặt trời để dốc sức vào việc nghiên cứu đèn OLED. Họ đã công bố trên tạp chí chuyên ngành một trang cụ phát quang rất đơn giản, nhưng lại là một sáng tạo thiên tài (Hình 4.3) [1]. Trong hình, ta thấy hai lớp vật liệu hữu cơ: (1) diamine thơm (aromatic diamine) và (2) 8-hydroxyquinoline aluminium (viết tắt: Al_{q3}). Cực âm là hợp kim Mg/Ag cung cấp điện tử. Lỗ trống (+) từ cực dương ITO và điện tử phối hợp tại môi trường phát quang Al_{q3} cho ra ánh sáng xanh. Lớp phủ diamine thơm có tác dụng cho lỗ trống (+) đi qua nhưng chắn điện tử lọt vào. Như vậy, điện tử không còn đường thoát mà phải phối hợp với lỗ trống (+) tăng hiệu suất phát quang. Những hiện tượng đưa đến sự phát quang ở hai lớp phủ Al_{q3} và diamine thơm xảy ra trong một không gian có độ dày không quá 150 nm. Hai lớp này được phủ qua một quá trình bốc hơi nhiệt (thermal evaporation) trong chân không. Sau phát minh này, OLED dùng những phân tử nhỏ tương tự như Al_{q3} có tên gọi là OLED kiểu Kodak (Kodak-type). Kodak tiếp tục phát triển OLED và cho đến ngày hôm nay có doanh thu vài tỷ đô-la hằng năm trên lĩnh vực này. Các doanh nghiệp Nhật Bản ồ ạt đua nhau nghiên cứu và đưa ra nhiều OLED nhiều màu sắc rất

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, Appl. Phys. Lett., 51 (1987) 913.

ngoạn mục, nhưng vẫn bị Kodak chi phối trên vấn đề sở hữu trí tuệ.



Hình 4.3: Cấu tạo đèn OLED Kodak và cấu trúc phân tử [1]

Áp dụng đầu tiên của Kodak OLED là màn hình máy ảnh kỹ thuật số (digital camera) và máy quay phim. Đây là một áp dụng khôn ngoan vì những ưu điểm của OLED được tận dụng và nhược điểm không được phô bày. Đối thủ chính của OLED là màn hình tinh thể lỏng (liquid crystal display, LCD). So với LCD, OLED có thể cho 16 triệu màu khác nhau (LCD: 262.000 màu), và không bị ảnh hưởng của góc nhìn như LCD, nhờ vậy màu trở nên rõ và sắc. Tuy nhiên, OLED không có tuổi thọ dài và chưa được phát triển để dùng cho màn hình lớn. Những nhược

điểm này đang được khắc phục và phòng thí nghiệm Kodak đang chế tạo thành công màn hình 15-inch cho vi tính và tivi dùng OLED. Samsung tiến xa hơn, chế tạo màn hình tivi OLED 40-inch (Hình 4.4). Màn hình này cực mỏng (1,8 mm) và ít hao điện hơn LCD, nhưng vẫn chưa được tung ra thị trường có lẽ vì giá thành còn quá cao.



Hình 4.4: Màn hình tivi OLED 40-inch của Samsung (năm 2005)
(Nguồn: www.hdtvsolutions.com)

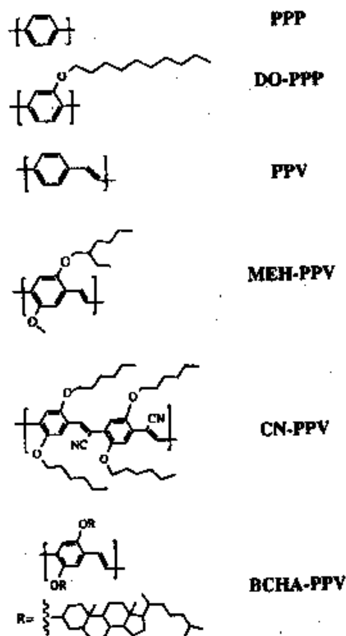
Loại đèn phát quang hữu cơ thứ hai là đèn diode polymer (polymer light emitting diode/device, PLED). Vào năm 1990, ba năm sau ngày Tang và VanSlyke chế tạo OLED, Jeremy Burroughes [2] thuộc nhóm nghiên cứu của giáo sư Richard Friend tại Đại học Cambridge (Anh) đã

---

2. J. H. Burroughes, D. D. C. Bradley, A. R. Brown, R. N. Marks, K. MacKay, R. H. Friend, P. L. Burn and A. B. Holmes, Nature, 347 (1990) 539.

dùng polymer dẫn điện làm môi trường phát quang, chế tạo thành công đèn PLED. So với OLED, phương pháp phủ lớp polymer dễ dàng hơn vì không cần phải thực hiện trong chân không. Dung dịch polymer được nhỏ trên một chất nền rồi để vào máy ly tâm. Lớp phủ polymer sẽ thành hình sau khi được quay trong máy ở một vận tốc khá nhanh (1.500 vòng/phút). Điều tiện lợi thứ hai là nhờ vào sự dẫn điện của môi trường phát quang polymer, đèn PLED có thể sử dụng ở điện áp thấp (2-8 V).

Burroughes và cộng sự viên dùng poly (phenylene vinylene) (PPV) (Hình 4.5) cho môi trường phát quang, calcium cho âm cực và ITO cho dương cực như OLED. Đèn PLED với PPV cho ra ánh sáng màu vàng/xanh lá cây vì trị số khe dải năng lượng của PPV (2,1 - 2,5 eV) trùng hợp với vùng năng lượng ánh sáng này (Bảng 1). Đèn này có hiệu suất phát quang rất hữu hiệu. Ở độ sáng của màn hình vi tính, đèn PPV có tuổi thọ hơn 10.000 giờ - vào khoảng 4 năm nếu dùng 7 giờ/ngày. Sau đèn PPV của Burroughes và cộng sự, các nhóm nghiên cứu khác đã sử dụng PPP và một loạt chất dẫn xuất của PPV và PPP (Hình 4.5). Đặc điểm chung của các polymer này là nhân benzene. PPP phát ánh sáng xanh; MEH-PPV phát màu cam/đỏ.

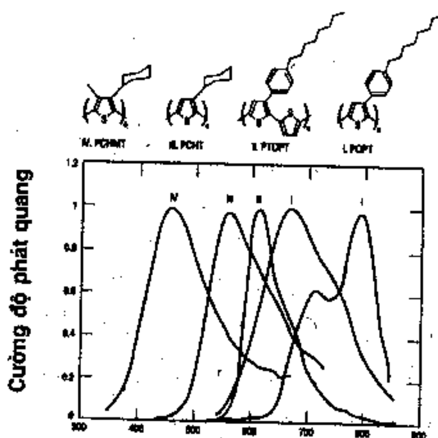


Hình 4.5: Poly(phenylene vinylene) (PPV), poly(p-phenylene) (PPP) và các polymer dẫn xuất.

Mặc dù đèn PLED được phát minh chỉ sau OLED ba năm, nhưng phát triển của PLED tạo thành thương phẩm còn rất chậm so với OLED. Nguyên nhân chính là ở những năm đầu nghiên cứu, điều chỉnh màu sắc của môi trường phát quang polymer và kéo dài tuổi thọ của đèn là những trở ngại lớn. Tuy nhiên, PLED ngày càng bắt kịp OLED và khoảng cách phát triển càng thu hẹp. Thay vì tổng hợp một polymer mới, các nhà khoa học điều chỉnh màu ánh sáng bằng cách "gắn" nhóm biên (side group)

vào mạch chính của những polymer có sẵn. Thí dụ, sự di chuyển màu từ vàng/xanh lá cây của đèn PPV đến màu cam/đỏ của đèn MEH-PPV là do biến chuyển của trị số khe dải từ 2,3 eV (PPV) đến 1,8 eV (MEH-PPV) khi nhóm biên MEH hiện diện trên mạch PPV.

Tương tự, sự phát quang của các chất dẫn xuất của polythiophene (PT) cũng được khảo sát tỉ mỉ. Bằng phương pháp thay đổi các nhóm biên của nhân thiophene (Hình 4.6), người ta có thể chế tạo các loại đèn bao trùm tất cả loại màu từ ánh sáng tím đến ánh sáng đỏ và tia cận hồng ngoại [3].



Hình 4.6: Các polymer dẫn xuất của polythiophene (PT) và các vùng phát quang tương ứng trong vùng ánh sáng thấy được và cận hồng ngoại. Thiophene có cấu trúc vòng 5 góc chứa lưu huỳnh (S) [3]

[3] M. Berggren, O. Inganäs, G. Gustafsson, J. Rasmusson, M. R. Andersson, T. Hjertberg and O. Wennerstrom, Nature, 372 (1994) 444.

Điều chỉnh màu sắc được thực hiện bằng sự thay đổi khe dải năng lượng. Khe dải lại được thay đổi bằng cách gắn những nhóm biên vào mạch chính polymer. Sự điều chỉnh màu sắc bằng những thiết kế phân tử khác nhau trên mạch polymer là một chiến lược tuyệt vời và cho thấy sự hợp tác chặt chẽ giữa các nhà vật lý, vật liệu học và các nhà hóa hữu cơ. Lý thuyết được tiên liệu bởi các nhà vật lý và bàn tay khéo léo cộng với trực cảm bén nhạy của các nhà hóa học đưa đến những tổng hợp thành công các chất dẫn xuất của PPV, PPP và PT có những khe dải được định trước để phát ra những màu sắc mong muốn.

Hiện nay, những trở ngại kỹ thuật nhất là tuổi thọ của đèn PLED đã dần dần được khắc phục. Đèn PLED có thể dùng ít nhất 10.000 giờ, đang bắt kịp người anh em OLED. Ngoài ra, quá trình sản xuất dùng máy ly tâm để tạo ra những lớp phủ là một phương pháp đơn giản và ít tốn kém hơn phương pháp chân không của OLED. Một cách phủ đơn giản hơn nữa đang được triển khai để tạo lớp phủ phát quang polymer cực mỏng (~100 nm) là phương pháp bắn tia dựa trên căn bản "ink-jet" in chữ của các máy in vi tính. Vài năm trước đây, công ty Seiko-Epson hoàn thiện phương pháp bắn tia có khả năng thu nhỏ đèn PLED thành những pixel và chế

tạo thành công màn hình nhỏ nhiều màu sắc. Phương pháp này là một ưu điểm nổi bật của PLED, làm giảm giá thành sản xuất và trở nên một động lực chính thúc đẩy các công ty như Dow Chemical, Du Pont, Hoescht, Phillips, Sumitomo, Dainippon Chemicals tiến hành việc thương mãi hóa PLED.

Màn hình tinh thể lỏng, LCD, có thể biến mất trên thị trường trong một tương lai gần khi những màn hình lớn OLED/PLED xuất hiện. Màn hình này sẽ có độ mỏng như một trang giấy, có thể cuộn tròn bỏ túi. Ngoài những áp dụng cho tivi hay máy vi tính, màn hình OLED/PLED có thể "dán" vào buồng lái xe hơi hay phi cơ dùng cho trang cụ định vị nhận tín hiệu từ vệ tinh. Những bản đồ quân sự sẽ là những tấm OLED/PLED mỏng được cuộn tròn rồi mở ra dùng làm màn hình nối với máy vi tính trong những cuộc hành quân để nhận được những chỉ thị tức thời (real-time) từ bộ chỉ huy. Thị trường hiện tại của OLED với phần lớn màn hình cho máy ảnh kỹ thuật số và điện thoại di động có doanh thu 1-2 tỷ đô-la. Sự xuất hiện của PLED sẽ tăng kim ngạch này đến 20-30 tỷ đô-la vào năm 2012-2015, 100 tỷ vào 2020 và 300 tỷ vào cuối thập niên 2020 [4].

4. "Polymers light up" in Chemistry & Industry, 26 March 2007.

Sự phát triển từ đèn phát quang hữu cơ đến màn hình hữu cơ OLED/PLED siêu mỏng, siêu nhẹ sẽ thay thế những màn hình tivi cổ lỗ nặng như cối đá. Chỉ ngay trong lĩnh vực này thì cũng đã là một cuộc cách mạng khoa học kỹ thuật vĩ đại. Áp dụng của đèn và màn hình hữu cơ sẽ rộng khắp, vượt qua các áp dụng cổ điển hiện tại và sẽ tìm đến những áp dụng mới trong đó những tiêu chí về độ mỏng, độ sáng, nhẹ gọn, bền lâu và ít tiêu hao năng lượng sẽ được hoàn toàn đáp ứng.

Chúa có thể đã ban phát cho vũ trụ những tia sáng đầu tiên, hoàn thành sứ mệnh "Sáng Thế" linh thiêng, nhưng trên quả địa cầu bé bỏng này dường như con người vẫn chưa chịu dừng bước.

4.3 Sự đổi màu điện học

Đập cổ kính ra tìm lấy bóng
Xếp tàn y lại để dành hơi

(Vua Tự Đức)

Không biết vua Tự Đức có phải là tác giả của hai câu thơ đối nhau rất chỉnh này hay không, nhưng nó toát lên một niềm man mác, bùi ngùi trước sự ra đi vĩnh viễn của một người phi rất được nhà vua sủng ái. Hai câu thơ dù ngắn nhưng tràn ngập sự lãng mạn, dạt dào thương tiếc

mà mãi đến hơn 100 năm sau người ta mới có thể tìm lại được trong những vần thơ tình "Màu tím hoa sim" của Hữu Loan. Hãy để sự lãng mạn vào một không gian an bình ấm áp có những bàn tay thi văn ve vuốt, ta thử đặt "cổ kính" và "bóng hình" trong cách nhìn lạnh lùng của khoa học. Lòng thương nhớ biểu hiện bằng sự tưởng tượng của nhà vua trở thành một thử thách khoa học đáng suy ngẫm cho những kẻ hậu sinh, là có thật sự trong gương hiện ra hình bóng người yêu và có cần phải đập vỡ gương để tìm lấy bóng? Khoa học hiện đại có câu trả lời rất dứt khoát.

Cửa sổ "thông minh" và kính "thông minh", những cụm từ nghe lạ tai nhưng gợi lên không ít sự tò mò. Đây là loại cửa sổ lồng kính thủy tinh có thể biến đổi màu sắc gây bởi kích thích điện, quang, hay nhiệt. Một thí dụ là sự đổi màu của thủy tinh thường thấy ở các loại kính râm đeo mắt. Loại thủy tinh này được gọi là thủy tinh có sự đổi màu quang học (photochromism). Khi chế tạo, người ta cho vào thủy tinh những tinh thể chloride bạc (silver chloride). Tinh thể này có khả năng hấp thụ tia tử ngoại (UV, ultraviolet) trong ánh sáng mặt trời làm đen kính khi ra nắng. Khi vào nhà, nguồn tử ngoại không còn, kính trong suốt trở lại. Sự đổi màu của kính râm là một áp dụng dựa trên một nguyên lý đơn giản và nhờ vậy rất thông dụng.

4.3.1 Cửa sổ và kính "thông minh"

Cửa sổ "thông minh" có mục đích làm giảm năng lượng tiêu dùng trong nhà. Kính cửa sổ có thể làm sẫm lại cho mùa hè để ngăn chặn ánh sáng gay gắt của mặt trời. Kính sẽ được làm trong lại vào mùa đông để ánh sáng lọt vào tăng thêm sự ấm áp. Năng lượng tiêu dùng có thể giảm được 20-30 % vào mùa hè, nên nhu cầu cửa sổ "thông minh" cho các tòa nhà càng ngày càng gia tăng. Tuy nhiên, loại kính đổi màu dùng cho kính râm không thích hợp cho ứng dụng này. Sự đổi màu của kính cần phải được điều chỉnh khi cần thiết bởi người dùng bằng cách thay đổi điện áp của một nguồn điện được gắn vào kính. Khái niệm "đổi màu điện học" (electrochromism) ra đời. Vật liệu chính cho ứng dụng này là các loại oxide của các kim loại chuyển tiếp (transition metals) trong bảng phân loại tuần hoàn mà điển hình là oxide của tungsten (ký hiệu hóa học: W). Oxide kim loại là những hợp chất vô cơ. Tungsten oxide, WO_3, đã được khảo sát hơn 30 năm nay cho cửa sổ "thông minh". Một lớp mỏng WO_3 được phủ lên kính thủy tinh bằng phương pháp bốc hơi chân không (vacuum evaporation) hay mạ phun (sputtering). Ngoài ra, những vật liệu hữu cơ như bypyridiums (vilogens) cũng cho đặc tính đổi màu điện học. Công ty Pilkington (Anh), một hãng sản xuất thủy tinh lớn nhất thế giới, đã tung ra thị trường cửa sổ "thông minh" dùng

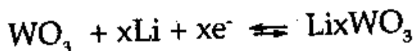
cho các tòa nhà vào năm 1998. Tuy nhiên, các loại cửa sổ này sử dụng oxide của kim loại chuyển tiếp (thí dụ: WO_3) vẫn chưa đạt tiêu chuẩn và giá thành còn quá cao.

Cửa sổ "thông minh" là một ứng dụng dựa vào sự truyền xạ ánh sáng (light transmission). Ngoài ra, kính "thông minh" cũng có một ứng dụng thú vị dựa trên căn bản phản xạ ánh sáng (light reflection), được dùng làm kính chiếu hậu cho những chiếc xe hơi sang trọng. Khi ánh sáng đèn pha của xe sau chiếu vào kính, kính sẽ tự động sẫm màu giảm thiểu ánh sáng làm chói mắt. Nguyên tắc cũng tương tự như các loại kính râm, nhưng các loại kính râm chỉ phản ứng với tia tử ngoại trong ánh sáng mặt trời, kính chiếu hậu "thông minh" cảm nhạy trong vùng ánh sáng thấy được.

Polymer dẫn điện (polymer có nối liên hợp) là vật liệu thứ ba có đặc tính đổi màu điện học. Áp dụng các loại polymer dẫn điện vào lĩnh vực này trở nên rất phổ cập, nhờ quá trình chế tạo đơn giản, thời gian ứng đáp đổi màu ngắn và tương phản màu sắc tốt. Tương tự như trong ứng dụng phát quang, polymer dẫn điện có một ưu thế là có thể thay đổi cấu trúc phân tử để hiển thị những màu sắc khác nhau.

4.3.2 Nguyên tắc của sự điều chỉnh màu sắc

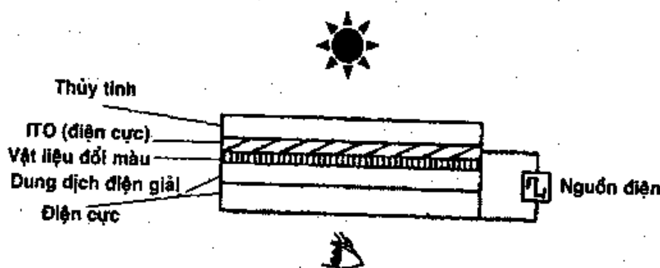
Cửa sổ đổi màu điện học thật ra là một bình điện giải có tiết diện rất to nhưng rất mỏng. Bình điện giải có hai cực và chất điện giải (Hình 1). Để làm cửa sổ "thông minh" bình điện giải đổi màu nhưng phải trong suốt để ánh sáng truyền qua. Ngược lại, kính chiếu hậu "thông minh" chỉ cần một điện cực trong suốt để tiếp nhận ánh sáng, điện cực kia sẽ phản xạ ánh sáng. Tương tự như trong cấu trúc của đèn phát quang (OLED, PLED), oxide dẫn điện có tính bền cao như idium-tin-oxide (ITO) thường được dùng để phủ với một lớp thật mỏng (~ 100 nm) lên nền thủy tinh để làm điện cực trong suốt (Tiết 4.2). Sau đó, một lớp mỏng của vật liệu đổi màu được phủ lên lớp ITO (Hình 4.7). Chất điện giải phải chứa hợp chất hóa học để có thể đổi sang màu thích hợp. Nếu dùng WO_3 làm vật liệu đổi màu và dung dịch lithium perchlorate ($LiClO_4$) làm chất điện giải, ở dạng nguyên thể WO_3 sẽ trong suốt. Khi cho một dòng điện chạy vào bình điện giải (WO_3 nhận điện tử e^-), WO_3 sẽ kết hợp với Li theo công thức



$$WO_3 + xLi + xe^- \rightleftharpoons LixWO_3$$

(trong suốt không màu)   (màu xanh)

Phản ứng điện hóa này biến lớp phủ WO_3 trở thành Li_xWO_3 có màu xanh nhạt. Khi dòng điện đổi chiều, phản ứng đi ngược lại, từ phải sang trái, Li_xWO_3 trở thành WO_3 trong suốt không nhuốm màu. Hình 4.7 cho thấy cấu trúc của một cửa sổ "thông minh".



Hình 4.7: Cấu trúc của một cửa sổ "thông minh"

4.3.3 Sự chuyển hoán cấu trúc phân tử trong polymer dẫn điện

Polymer dẫn điện đã được các nhà khoa học lưu ý tới trong các ứng dụng liên quan đến màu sắc. Ngoài ứng dụng cho sự phát quang (Tiết 4.2), sự đổi màu điện học là một ứng dụng thứ hai. Như đã đề cập ở Chương 2, sự kết hợp với ion được gọi là "doping" và ion kết hợp là "dopant". Nối liên hợp và dopant là hai yếu tố cần thiết để có một polymer dẫn điện. Nếu dopant là một anion, A, sự kết hợp của A với polymer được diễn tả một cách dễ hiểu như sau,

......MMMMMMMMMMM..... (dạng 1) + A

doping ⇅ dedoping

...MMM^{+}A^{-}MMMM^{+}A^{-}MMMM^{+}A^{-}MMM.... (dạng 2)

Dạng 1 là vật liệu trung tính cách điện, dạng 2 là vật liệu dẫn điện. Độ dẫn điện càng tăng khi sự hiện hữu của A^{-} trong mạch polymer càng nhiều. Nói một cách định lượng chính xác, sự khác nhau của độ dẫn điện giữa dạng 1 và 2 là một tỷ đến 10 tỷ lần. Dạng 2 ở dạng phim, có thể được tổng hợp dễ dàng qua phương pháp điện hóa (electrochemical method) bằng cách cho hai điện cực vào một dung dịch chứa M và A^{-}. Khi đặt điện áp vào hai điện cực, ta sẽ có polymer dẫn điện (dạng 2) phủ lên điện cực dưới dạng một lớp phim mỏng. Dạng 2 có thể chuyển sang dạng 1 bằng cách đổi chiều dòng điện (điện áp dương chuyển thành âm). Lúc đó, dạng 2 "nhả" (dedoping) dopant A^{-} để trở thành dạng 1 cách điện. Điện cực có lớp phủ polymer được dùng cho sự đổi màu điện học. Ngoài sự biến đổi độ dẫn điện của phim do sự chuyển hoán thuận nghịch giữa dạng 1 và 2 (doping/dedoping), ta còn thấy sự biến đổi màu sắc. Điều tiện lợi cho những trang cụ đổi màu là có điện áp thao tác rất thấp; thông thường sự chuyển hoán xảy ra qua lại từ 2 V đến -2 V.

4.3.4 Đổi màu do polymer dẫn điện

Nếu so sánh Bảng 1 và Bảng 2, khe dải năng lượng của những polymer dẫn diện (dạng 1) gần gũi một cách không ngờ với năng lượng sóng của ánh sáng thấy được, tia cận hồng ngoại (near infrared) và tia tử ngoại (UV). Vì vậy, sự phát quang và đổi màu điện học trong polymer dẫn điện có một điểm chung là khe dải năng lượng chi phối cơ chế của hai hiện tượng này.

Bảng 2: Trị số khe dải của các polymer mang nối liên hợp tiêu biểu (trước khi doping).

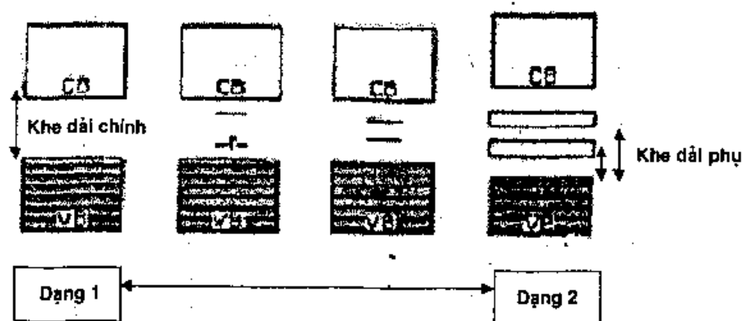
Polymer	*Khe dải (eV)*
Polyacetylene (PA)	1,4
Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT)	1,5
Polythiophene (PT)	2,0
Poly(phenylene vinylene) (PPV)	2,5
Polyaniline (PAn)	3,2
Poly(para-phenylene) (PPP)	3,5
Polypyrrole (PPy)	3,6

Polyaniline (PAn), polypyrrole (PPy) và polythiophene (PT) là ba loại polymer dẫn điện được khảo sát nhiều nhất. Sự đổi màu của các polymer này do sự biến đổi điện áp đã đặt nền tảng cho phát triển của những polymer với cấu trúc phức tạp hơn (Bảng 3).

Bảng 3: Sự đổi màu của các polymer dẫn điện gây ra bởi điện áp âm/dương.

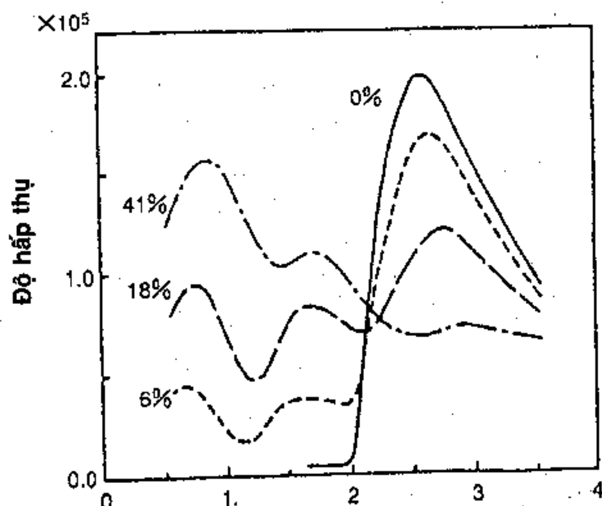
Vật liệu	Điện áp âm	Điện áp dương
Polyaniline (PAn)	không màu	xanh lá cây → xanh đậm
Polypyrrole (PPy)	vàng nhạt	xanh đậm → đen
Polythiophene (PT)	đỏ nhạt	xanh đậm

Sự chuyển hoán thuận nghịch giữa dạng 1 và dạng 2 được thực hiện dễ dàng qua cái bật điện để thay đổi chiều dòng điện, nhưng nó lại là cả một hiện tượng vật lý cần phải được giải thích tỉ mỉ. Khe dải năng lượng, một đặc tính của chất rắn, là một khoảng trống giữa hai dải năng lượng, dải hóa trị (valence band) và dải dẫn điện (conduction band). Khe dải liên quan đến sự dẫn điện, cách điện và phát quang đã được giải thích trong Chương 2. Polymer ở dạng 1 cơ bản là chất cách điện vì khe dải khá rộng (~ 2 eV) (Bảng 2). Qua quá trình doping, dạng 1 chuyển sang dạng 2, sự dẫn điện xảy ra. Hình 2.7 và 4.8 cho thấy sự thành hình dần dần của các dải năng lượng phụ khi nồng độ dopant A^- được kết hợp vào mạch polymer càng cao.



Hình 4.8: Sự thành hình của các dải năng lượng phụ do sự kết hợp của dopant vào mạch polymer (từ trái sang phải). Sự biến mất của các dải năng lượng phụ do sự tách rời dopant ra khỏi mạch polymer (từ phải sang trái). CB: conduction band, dải dẫn điện; VB: valence band, dải hóa trị.

Khi cho mẫu polymer vào quang phổ kế, khe dải sẽ được "nhận diện". Quang phổ cho thấy một đỉnh hấp thụ tương ứng với trị số năng lượng của khe dải. Sự xuất hiện của các dải năng lượng phụ sẽ tạo ra những khe dải phụ. Quang phổ sẽ cho thấy những đỉnh hấp thụ khác tương ứng với các khe dải phụ càng lúc càng hiện rõ, khi càng nhiều A- được kết hợp vào mạch polymer (Hình 4.9 và 2.8). Khi một vật hấp thụ một màu trong ánh sáng thấy được thì vật đó sẽ hiển thị các màu còn lại. Một vật có màu xanh vì vật đó hấp thụ màu đỏ/vàng và ngược lại. Khe dải phụ có trị số năng lượng thấp, nên sự hấp thụ ánh sáng xê dịch về vùng ánh sáng đỏ hay hồng ngoại, vật liệu sẽ hiển thị màu xanh.



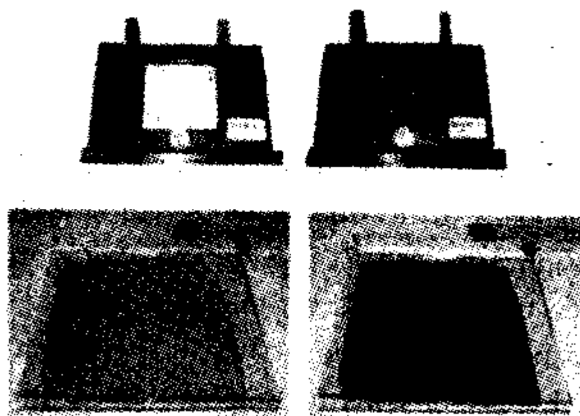
Hình 4.9: Sự thay đổi đường cong hấp thụ ánh sáng của PT với nồng độ (%) của dopant được kết hợp vào mạch polymer [5].

Một thí dụ điển hình của sự đổi màu điện học là polythiophene (PT). Trong một dung dịch chứa dopant thích hợp, PT đổi màu từ xanh sang đỏ và ngược lại. Khi ở dạng trung tính (dạng 1, 0 % dopant), khe dải của PT có trị số khoảng 2,7 eV tương đương với năng lượng ánh sáng xanh (Hình 4.9). PT hấp thụ ánh sáng xanh, như vậy PT hiển thị màu đỏ. Khi có điện áp dương, PT chuyển sang dạng 2 (6 - 41 % dopant) hấp thụ vùng ánh sáng đỏ/vàng (1,7 eV) và vùng hồng ngoại (0,8 -1 eV), hiển thị màu xanh.

---

5. Yoshino Katsumi, Dodensei Kobunshi no Hanashi (tiếng Nhật) (Câu chuyện về cao phân tử dẫn điện), 2001, Nikkan Kogyo Shimbun Pub., Tokyo.

Nhóm nghiên cứu của giáo sư John Reynolds (University of Florida, Mỹ) đặt trọng tâm vào poly(3,4-ethylenedioxythiophene) (PEDOT). PEDOT đặc biệt có khe dải năng lượng nhỏ, 1,5 eV (Bảng 2), cho nên khi ở dạng trung tính (dạng 1) PEDOT hấp thụ vùng màu đỏ, hiển thị màu xanh đậm. Dưới điện áp dương, dạng 1 chuyển thành dạng 2, PEDOT hấp thụ ánh sáng đỏ và tia cận hồng ngoại, trở nên màu xanh nhạt (Hình 4.10). Đối với sự thay đổi điện áp, PEDOT có độ nhạy đổi màu rất cao. Ngoài ra, polymer này có tuổi thọ dài (100.000 lần chuyển hoán), tính bền nhiệt cao, màu xanh dễ chịu, nên là một ứng viên sáng giá cho những ứng dụng thực tiễn.

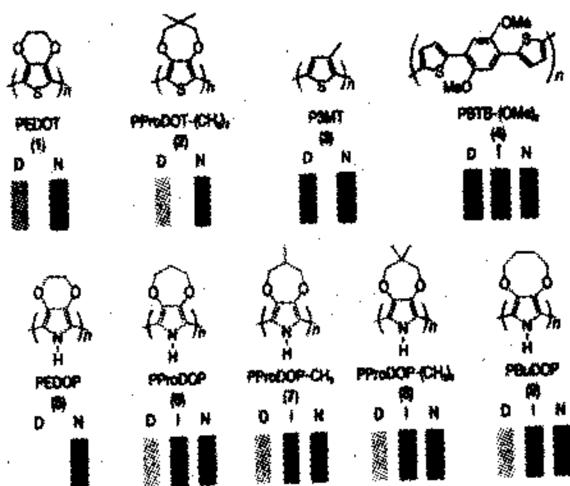


Hình 4.10: Cửa sổ thông minh dùng PEDOT. Dạng 1: xanh đậm, dạng 2: xanh nhạt. (a) Kích thước cửa 10 × 10 cm; (b) 30 × 30 cm [6].

---

[6] H. W. Heuer, R. Wehrmann and S. Kirchmeyer, Adv. Func. Mater., 12 (2002) 89.

Nhóm Reynolds còn tổng hợp hàng loạt các chất dẫn xuất khác của PT và PPy được thiết kế có những khe dải năng lượng khác nhau, hiển thị những màu sắc khác nhau (Hình 4.11). Sự chọn lựa dopant và dung môi cho chất điện giải cũng rất quan trọng cho độ nhạy của sự đổi màu.



Hình 4.11: Sự đổi màu do điện áp của PEDOT và các polymer dẫn xuất. D: trạng thái doped (dạng 2); I: trạng thái trung gian và N: trạng thái trung tính/de-doped (dạng 1) [7]

[7] B. C. Thompson, P. Schottland, K. Zong and J. R. Reynolds, Chem. Mater., 12 (2000) 557.

4.3.5 Vật liệu "tàng hình" hút nhiệt

Sự thành hình của các khe dải phụ có trị số nhỏ hơn 1,7 eV trong quá trình doping cho polymer khả năng hấp thụ vùng ánh sáng đỏ và tia hồng ngoại (Bảng 1). Sự đổi màu bây giờ có một nghĩa rộng, vì "màu" bây giờ là hồng ngoại. Sự hiển thị màu trong những vùng sóng điện từ này không còn quan trọng nữa vì thật ra không có màu để thay đổi; việc nghiên cứu được đặt nặng vào sự hấp thụ sóng. Tia hồng ngoại chẳng qua là nhiệt có độ dài sóng trải dài từ 0,8 µm (cận hồng ngoại, near infrared) đến 18 µm (viễn hồng ngoại, far infrared). Vật càng nóng thì tia hồng ngoại phát từ vật đó càng ngắn (định luật Planck về thể đen). Con người phát ra tia hồng ngoại có độ dài sóng ở khoảng 8-12 µm, một trong những vùng hồng ngoại được đặc biệt chú ý.

Nhóm nghiên cứu của tiến sĩ Prasanna Chandrasekhar (công ty Ashwin-Ushas, Mỹ) tập trung sự nghiên cứu vào các vật liệu polymer dẫn điện có khả năng hấp thụ tia hồng ngoại. Đây là vật liệu "tàng hình" hút nhiệt. Những vật liệu này có tiềm năng lớn trong các áp dụng quân sự nhằm "che mắt" các bộ cảm ứng hồng ngoại hoặc máy ảnh, ống nhòm có trang bị bộ cảm ứng hồng ngoại. Các loại dụng cụ này dễ dàng phát hiện những kẻ thích lẩn lút trong bụi rậm về đêm thực hiện hành vi "mờ ám", hay xác định vị trí máy

bay, tàu thủy nhờ nguồn nhiệt phát ra từ buồng máy hay do sự cọ xát với không khí ở đầu, rìa cánh và đuôi máy bay. Vật liệu hấp thụ hồng ngoại sẽ "hóa giải" những con mắt thần nhìn xuyên màn đêm, nhất là các loại tên lửa dùng bộ cảm ứng hồng ngoại tìm nhiệt (IR-homing missile) để lùng và tiêu diệt mục tiêu. Trong lĩnh vực áp dụng dân sự, lớp phủ này sẽ chắn nhiệt trong ánh sáng mặt trời nhưng cho ánh sáng đi vào nhà ở những ngày hè nóng bức. Một khả năng áp dụng khác là dùng để điều hòa nhiệt độ trong các vệ tinh nhân tạo. Trong không gian, sự truyền nhiệt khó xảy ra vì không có không khí, vì vậy những bộ phận của vệ tinh hướng về mặt trời sẽ rất nóng và nơi khuất nắng sẽ rất lạnh. Vật liệu polymer hấp thụ nhiệt có thể thay thế những công cụ hoặc cấu trúc cồng kềnh điều chỉnh nhiệt độ trên vệ tinh.

Chandrasekhar và cộng sự viên đặc biệt chú ý đến tia hồng ngoại có độ dài sóng 3-5 μm và 8-12 μm vì đây là những vùng thao tác của bộ cảm ứng liên quan đến nhiệt thoát ra từ con người và máy móc. Gần đây, nhóm nghiên cứu này còn tiến thêm một bước là chế tạo ra một vật liệu hấp thụ 95 % tia hồng ngoại có độ dài sóng trải dài từ 1 đến 20 μm [8]. Thông thường, người ta chỉ có thể chế tạo

[8] P. Chandrasakhar, B. J. Zay, G. C. Birur, S. Rawal, E. A. Pierson, L. Kauder and T. Swanson, Adv. Func. Mater., 12 (2002) 95.

những vật liệu hấp thụ tia hồng ngoại ở những độ dài sóng (hay tần số) đơn lẻ. Vì vậy, có thể gọi đây là một vật liệu "tàng hình" tầm cỡ mang tính đột phá có khả năng hấp thụ nhiệt trên một băng tần dải rộng (broadband). Vật liệu này là PAn được doped với poly(anethosulfate) (dạng 2) [8]. Điều này cho thấy sự chọn lựa một dopant thích hợp cũng rất quan trọng trong việc điều chỉnh khe dải thích hợp cho vùng sóng cần được hấp thụ.

Chandrasekhar còn có tham vọng dùng nguyên tắc "đổi màu" áp dụng vào vùng vi ba. Theo ý kiến của người viết thì sự hấp thụ vi ba không bị sự chi phối của khe dải năng lượng - một biến số vi mô, chỉ thích hợp cho độ dài sóng nanomét (nm) và micromét (µm) của vùng ánh sáng thấy được hay tia hồng ngoại. Vi ba là sóng điện từ có độ dài sóng ở mm và cm, cơ bản là sóng radar, kế cận vùng hồng ngoại. Sự hấp thụ vi ba tùy thuộc những đặc tính vĩ mô của vật liệu như điện tính biểu hiện bằng hằng số điện môi (dielectric constant) và từ tính biểu hiện bằng độ từ thẩm (permeability). Sự hấp thụ radar bởi polymer dẫn điện và nguyên tắc "tàng hình" sẽ được đề cập ở phần tiếp sau.

4.3.6 Tơ sợi "thông minh"

Lợi dụng sự đổi màu điện học, các nhà khoa học đang đối đầu với một thử thách mới là chế tạo ra một loại tơ sợi "thông minh", làm ra vải vóc có thể biến đổi màu sắc hòa nhập vào môi trường xung quanh để ngụy trang. Nếu ta hành sự trong bóng tối, áo trở thành đen, khi ta chui vào bụi áo sẽ rằn ri và khi lang thang trên sa mạc áo sẽ nhạt màu. Đây là hiệu ứng con cắc kè hoa (chameleon effect). Nhà thơ Nguyên Sa đã từng trồng cây si vĩ đại trước một đối tượng thích thay màu áo, làm nhà thơ phải thốt lên những vần thơ tình lãng mạn mang đủ mọi sắc màu, "Áo nàng vàng anh về yêu hoa cúc. Áo nàng xanh anh mến lá sân trường"... Nếu cô nàng đỏng đảnh mặc áo làm bằng vải "thông minh", bỏ vài cục pin vào túi cứ vài phút lại táy máy bật điện thay màu áo xanh vàng đỏ tím, nhà thơ sẽ ngẩn ngơ trước sự tiến bộ khoa học, hay lại vơ vẩn đem lòng mến thương con cắc kè hoa...?!

Khe dải năng lượng là một khái niệm cơ bản đưa đến hai ứng dụng chính là sự phát quang và sự đổi màu. Hai ứng dụng cho thấy một điểm chung là muốn thay đổi màu sắc thì phải điều chỉnh trị số của khe dải năng lượng. Việc này thực hiện bằng cách tổng hợp các loại polymer dẫn điện mang nối liên hợp với một khe dải có trị số định trước. Ngoài ra, sự đổi màu còn được quyết định bởi việc

xuất hiện và biến mất của các khe dải phụ do sự chuyển hoán giữa doping/dedoping. Từ cửa sổ và kính "thông minh" đến vật liệu "tàng hình" hút nhiệt và các loại tơ sợi biết "đổi màu" để ngụy trang hay để làm dáng, hiện tượng đổi màu điện học cho thấy nhiều áp dụng thú vị. Tuy nhiên, ở thời điểm hiện tại thị trường cho áp dụng "đổi màu" còn rất khiêm tốn và cục bộ so với thị trường đèn phát quang, một lĩnh vực công nghệ đang phát triển rất nhanh mà các nhà kinh tế dự đoán doanh thu có thể đạt đến hàng trăm tỷ đô-la vài trong thập niên tới.

Hãy trở lại với cổ kính của vua Tự Đức. Với nguyên tắc đổi màu hiện có và kỹ thuật tạo hoa văn, hình ảnh người xưa của quân vương sẽ dễ dàng được phủ lên kính "thông minh", lúc ẩn lúc hiện, cùng nhoẻn miệng cười với vua mà không cần phải vùi dập tấm gương! Nhà vua chắc chắn sẽ rất đẹp lòng. Nhưng nếu có một đòi hỏi cao hơn là nàng phải bước ra như Giáng Kiều trong tranh, thì có lẽ ta phải cần đến một công nghệ "phản tàng hình" và tài năng của một nhà ảo thuật...

4.4 Công nghệ "tàng hình"

"Việc binh là việc giả dối"

(Tôn Tử)

4.4.1 Tàng hình trong huyền thoại

"Tây Du Ký" được Ngô Thừa Ân viết cách đây hơn bốn trăm năm phải nói là một bộ truyện hùng tráng đầy kịch tính đã từng làm say mê hằng triệu độc giả qua nhiều thế hệ. Tác giả đã khéo tạo ra chú khỉ Tôn Ngộ Không với bảy mươi hai phép thần thông biến hoá sinh ra từ một cục đá được thụ khí âm dương ngàn năm tại Hoa Quả Sơn, Thủy Liêm Động. Họ Tôn đã từng đại náo Thiên Cung, Long Cung, Diêm Cung thách thức Ngọc Hoàng lại ăn trộm đào tiên để được sống ngàn năm. Tôn Ngộ Không có thể đằng vân bay thám thính từ nơi này sang nơi khác, nhìn xa hằng trăm dặm. Một trong những phép thần thông làm kích thích sự tưởng tượng của các độc giả nhí là họ Tôn tàng hình hay biến thành con ruồi, con muỗi, hoặc một Tôn Ngộ Không tí hon chui vào cơ thể của kẻ địch để nghe ngóng "quậy quọ". Họ Tôn còn có thể giựt ra một chùm lông thổi phù một cái biến thành hằng chục chú khỉ cũng áo quần tươm tất cũng thiết bảng đàng hoàng giả làm Tôn Ngộ Không lô nhô lúc nhúc dàn trận đánh biển người. Kẻ địch đâm ra bối rối thất thần dáo dác

như bị đưa vào mê hồn trận đánh đấm loạn xị không biết chân giả là ai.

Chúng ta không cần phải đợi đến tiểu thuyết của Jules Verne để so sánh khoa học giả tưởng và khoa học hiện thực. Những phép thần thông biến hoá của Tề Thiên Đại Thánh đã từng làm cho "lão Tôn" xem trời bằng vung tưởng như chỉ là những câu chuyện thần kỳ trong ký ức ấu thơ thì bây giờ đã và đang trở thành những thực tế khoa học có tầm áp dụng trong công nghệ dân sự lẫn quốc phòng. Những con ruồi, con muỗi, hay một Tôn Ngộ Không tí hon theo thuật ngữ khoa học ngày nay là những bộ cảm ứng mà những nhà khoa học ngày càng làm thu nhỏ lại (miniaturization) thành những trang cụ (devices) có tên là MEMS (micro-electromechanical systems: hệ thống điện cơ vi mô) có kích thước trong phạm vi micro mét (µm = 10^{-3} milimét = một phần ngàn milimét; đường kính sợi tóc có kích thước một phần mười milimét). Người ta gắn MEMS vào những con robot nhỏ làm cho nó biết đi, biết bay, biết cảm nhận và truyền thông tin trong những công tác do thám hay phá rối rồi tự hủy diệt sau khi hoàn thành sứ mệnh.

Trong thời Xuân Thu 2500 năm trước, nhà chiến lược Tôn Tử từng nói "Việc binh là việc giả dối" (Binh giả, ngụy đạo dã). Những chùm lông mà lão Tôn thổi ra hằng

chục Tôn Ngộ Không giả làm chóa mắt kẻ địch là vật nghi trang (decoy) thường được sử dụng trên chiến trường. Ở những cuộc giao tranh trên biển hay trên không người ta thường bắn ra những đám bụi kim loại (chaff) bay lơ lửng giữa không trung làm vật nghi trang khiến cho hỏa tiễn địch tưởng lầm mục tiêu mà đâm sầm vào. "Tàng hình" (stealth) cũng có tác dụng "giả dối" như vật nghi trang. Nhà ảo thuật điển trai người Mỹ, David Copperfield, đã từng làm khán giả vừa thán phục vừa ngơ ngác khi ông ta làm tàng hình nguyên một toa xe lửa hay cả bức tượng nữ thần Tự do của thành phố New York hay ông ta tự tàng hình từ bức tường bên này rồi xuất hiện sang bức tường bên kia của Vạn Lý Trường Thành. Cái mờ mờ ảo ảo bí mật nhà nghề của các ông xiếc ảo thuật thường cho người xem một ấn tượng kỳ bí khó hiểu. Kỹ thuật tàng hình "chân chính" được áp dụng trong quân sự cũng được bảo mật tuyệt đối và ít khi được công bố trên báo chí. Tuy nhiên, khác với việc tàng hình của David Copperfield, khái niệm gọi là "tàng hình" được áp dụng trong máy bay "tàng hình" là một hiện tượng mà ta có thể thoải mái "bật mí" dưới ánh sáng của Vật lý học.

4.4.2 Nguyên lý "tàng hình" trong Vật lý

Người ta thường bảo "Rõ như ban ngày" thể hiện sự cảm nhận rõ ràng của thị giác nhờ vào sự phản hồi

(reflection) của ánh sáng từ vật thể đó vào mắt ta. Khi không còn sự phản hồi của ánh sáng như lúc về đêm thì sự cảm nhận của thị giác sẽ không còn hiệu quả đưa đến kết quả là ta sẽ không nhìn thấy vật thể đó hay ta sẽ "trông gà hoá cuốc". Nói ngược lại, nếu ta đi đêm trong bóng tối mà không muốn bị người khác phát hiện thì ta dùng kỹ xảo "đạo chích" mặc áo đen. Nếu ta lẩn vào bụi cây thì phải bôi mặt và ăn mặc rằn ri. Như vậy, trước mắt người xung quanh ta đã tàng hình, nhưng ta vẫn hiện hữu chứ không biến mất như nhiều người thường lầm tưởng.

Radar là một "thiên lý nhãn" dùng để "nhìn" sự di động của vật thể từ xa. Kể từ lúc radar được khám phá ở thập niên 1930, radar đóng một vai trò quan trọng trong ngành hàng không và hàng hải, trong dân sự lẫn quốc phòng. Radar là một phần của phổ sóng điện từ có tần số của sóng radio trải dài đến vi ba và sóng milimét. Để định vị trí của một vật thể ở khoảng cách hằng trăm hoặc hằng ngàn cây số, ta phát sóng radar về hướng của vật đó. Ta "nhìn" được là nhờ sự phản hồi của radar từ vật thể đó mà ta bắt được nhờ máy thu (receiver) radar. Để làm vật thể "tàng hình", ta sẽ phủ lên vật thể này một lớp "sơn" có khả năng hấp thụ (absorption) radar ngăn chặn sự phản hồi thì máy thu sẽ không nhận được hoặc nhận rất ít những làn sóng radar. Trên màn hình của chiếc máy

thu ta sẽ không còn nhìn thấy vật thể hoặc chỉ thấy vật thể bị thu nhỏ rất khó phân biệt. Vật thể đã bị "tàng hình". Trên cái nguyên lý đơn giản này, "tàng hình" chẳng qua là một hình thức ngụy trang (camouflage) bằng cách lợi dụng sự hấp thụ sóng radar để gây cho đối phương một ảo giác. Có lẽ, điểm chung giữa sự tàng hình của David Copperfield và sự tàng hình quân sự là cùng tạo một ảo giác làm cho đối phương mờ mịt hoang mang.

4.4.3 Vật liệu "tàng hình" hấp thụ sóng radar

Sự ra đời của những hỏa tiễn "lùng và diệt" có trang bị radar khiến cho các nhà khoa học quốc phòng chuyên tâm vào công tác nghiên cứu chống radar của phe địch. Khi ta có một tuyệt chiêu thì đối phương sẽ có một tuyệt chiêu cao hơn (countermeasure) để chống lại, ta lại sẽ có một tuyệt chiêu cao hơn nữa (counter-countermeasure) nếu muốn sống còn. Một trong những tuyệt chiêu chống hỏa tiễn có trang bị radar là thiết kế và chế tạo những vật liệu có khả năng hấp thụ radar để ngăn chặn sự phản hồi. Lịch sử nghiên cứu của vật liệu có khả năng hấp thụ radar cũng có những quá trình dài tương đương với quá trình phát triển radar. Từ phương trình sóng điện từ Maxwell, người ta có thể tính được độ phản hồi và hấp thụ radar của một vật liệu. Nếu là kim loại, radar sẽ không bị hấp thụ và bị phản hồi 100 %. Sự hấp thụ radar

nhiều hay ít tuỳ vào điện tính và từ tính của vật liệu đó. Từ những tính toán này, người ta thấy bột than (carbon powder), than chì (graphite) hay sợi carbon (carbon fibres) với một độ dẫn điện ở mức trung bình có thể trộn với sơn, polymer/plastic hoặc cao su để tạo vật liệu hấp thụ radar. Sơn có thể dùng để phủ lên những chiến đấu cơ. Những tấm cao su có thể dùng để che những nơi trọng yếu của tàu chiến. Ferrite là một loại bột oxít sắt mang từ tính có thể hút radar trong vùng vi ba như carbon nhưng hữu hiệu hơn. Tiếc thay, ferrite có tỷ trọng nặng tương đương với sắt và dễ bị ăn mòn nên không thể sử dụng cho máy bay và ở trong môi trường ẩm và nóng. Với độ dầy vào khoảng vài mm, những vật liệu này có thể hấp thụ radar trên 90 % và phản hồi 10 % ở một tần số radar nhất định. Trên màn hình radar, vật thể bị thu nhỏ lại. Nếu độ hấp thụ là 99 % thì vật thể to như chiếc máy bay sẽ "tàng hình" thành một vật có kích thước như con chim nhỏ trên màn hình. Nếu độ hấp thụ đạt đến con số lý tưởng 100 % (0 % phản hồi) thì vật thể hoàn toàn biến mất trên màn hình. Như vậy, nếu ta biết tần số radar của địch thì ta có thể tạo ra một vật liệu hút ở tần số đó. Thông thường tần số radar quân sự là cơ mật quốc phòng, tìm ra tần số của đối phương có lẽ thuộc về phạm vi hoạt động của gián điệp siêu hạng cỡ James Bond 007! Để khắc phục khó khăn này, nhiệm vụ của các nhà khoa

học là phải làm sao tạo ra một vật liệu vừa nhẹ vừa mỏng vừa có thể hút radar trên một băng tần dải rộng (broad-band) và lại có thể sử dụng lâu dài mà không bị lão hoá. Đây là một vấn đề nghiên cứu đầy thử thách trong ngành vật liệu hiện tại.

Năm 1998, người viết và các đồng nghiệp phát hiện ra polymer dẫn điện cũng có tác dụng hấp thụ radar [9]. Khác với carbon với một độ dẫn điện nhất định, độ dẫn điện của polymer dẫn điện có thể được điều chỉnh tại chỗ lúc cao lúc thấp cho một khả năng chế tạo vật liệu hấp thụ radar "thông minh". Lúc ở thời bình, ta biến nó thành một vật liệu "ngu si" phản hồi radar; ở thời chiến, nó trở thành "thông minh" hấp thụ radar.

4.4.4 Áp dụng của vật liệu "tàng hình"

Vào một ngày của tháng 12 năm 1989, sáu chiếc máy bay "tàng hình" Nighthawk F-117A của không lực Mỹ lần đầu tiên thực hiện phi vụ không kích vào những mục tiêu mềm nhằm mục đích uy hiếp chính quyền chống Mỹ tại Panama. Sáu chiếc máy bay đều lọt lưới trời radar của quân đội Panama, lặng lẽ bay vào không phận Panama không ai hay biết. Trên phương diện tác chiến tàng hình,

9. V.-T. Truong, S. Z. Riddell and R. F. Muscat, J. Mater. Sci., 33 (1998) 4971.

phi vụ này được đánh giá là thành công mỹ mãn, mặc dù các phi công ưu tú của không lực Mỹ trong lúc tranh tối tranh sáng đã oanh tạc nhầm mục tiêu!

Máy bay "tàng hình" B-2 (Hình 4.12) và Nighthawk F-117A là những thành quả rực rỡ của những công trình nghiên cứu "mờ mờ ảo ảo" mà theo Tôn Tử thì đây là phương tiện "giả dối" dùng để trấn áp đối phương. Thừa thắng xông lên, không lực Mỹ liên tiếp triển khai B-2 và F-117A trên các chiến trường tại vùng Vịnh (1991), tại Yugoslavia (1999) và gần đây tại Iraq. Khác với máy bay bình thường được chế tạo từ nhôm, phần lớn cấu trúc của oanh tạc cơ chiến lược B-2 và chiến đấu cơ chiến lược F-117A được chế tạo từ hợp chất composite gồm polymer (plastic) và sợi carbon (carbon fibres). Nghe đâu chất muối kiềm Schiff (Schiff base salts) - một khám phá của Đại học Canergie-Mellon (Mỹ) - cũng được hòa tan vào composite[10]. Muối kiềm Schiff có thể hấp thụ radar trên một băng tần dải rộng. Tuy nhiên, thiết kế của máy bay tàng hình không phải chỉ dừng ở việc chọn lựa vật liệu cấu trúc. Sự phản hồi của radar có thể làm giảm thiểu bằng cách thiết kế hình dạng của chiếc máy bay để phân tán (scattering) sóng radar của phe địch. Radar phản hồi

[10] J. H. Goldberg, "The technology of stealth", Technology Review (May/June 1989), pp. 33.

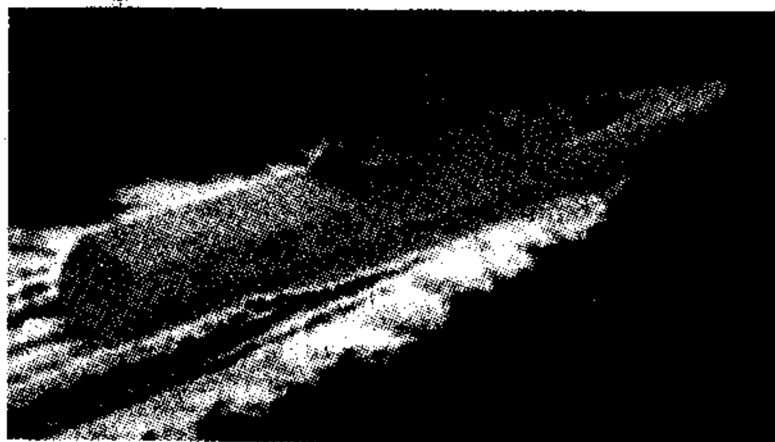
rất mạnh trên những vật thể có góc vuông hay góc nhọn, nhưng nếu vật thể có hình dạng tròn hay góc tù thì radar sẽ bị phân tán khắp nơi. Thiết kế này là những hình dạng ta thấy ở oanh tạc cơ B-2 và chiến đấu cơ F-117A. Đó là những thiết kế tối ưu (optimization) để cân bằng hai hiệu ứng đối chọi là "tàng hình" và khí động lực học (aerodynamics) nâng cao tốc độ của một phản lực cơ. Bởi vì nếu "tàng hình" được nhưng chỉ bay "rề rề" thì cao xạ địch cũng có thể "vớt" như chơi... Sự phối hợp của vật liệu hấp thụ radar và hình dạng có khả năng phân tán radar đã thu nhỏ B-2 và F-117A vào cỡ một con chim trên màn hình radar. Radar bị phản hồi từ máy bay ít hơn 1 %.



Hình 4.12: Oanh tạc cơ B-2

Độ lớn hiện trên màn hình radar được gọi là "tiết diện radar" (radar cross section). Nếu không có lớp phủ hút radar, tiết diện radar của một vật thể tỉ lệ thuận với kích

thước vật thể đó. Một thí dụ là pháo đài bay B-52 không có lớp phủ hút và thiết kế phân tán radar nên tiết diện radar là 100 m^2 rất lớn so với tiết diện radar của B-2 là 0,1 m^2 (Hình 4.12). Tương tự, Mig-21 và F-117A cùng kích thước nhưng tiết diện radar của Mig-21 là 4 m^2 và của F-117A là 0,025 m^2 [11]. Các loại tàu chiến như hộ tống hạm, khu trục hạm cũng được phủ những lớp sơn hút radar và bề mặt tàu cũng được thiết kế với những góc cạnh để làm phân tán radar (Hình 4.13).



Hình 4.13: Tàu chiến tàng hình Visby (Thụy Điển)
(Nguồn: www.lowobservable.com)

[11] Handbook of Organic Conductive Molecules and Polymers (H. S. Nalwa Eds.), Volume 3, Chapter 8, 1997, John Wiley & Sons Ltd.

Cái hoạt cảnh "đi đêm mặc áo đen, chui vào bụi mặc áo rằn" nghe như một việc làm mờ ám, đi ngang về tắt nhưng lại là những việc suy nghĩ vô cùng nghiêm túc của các chiến lược gia về "tàng hình học" lưu tâm đặc biệt cho tàu chiến và chiến đấu cơ tương lai. Hiệu ứng "con cắc kè hoa" do sự đổi màu điện học đã được đề cập ở phần 4.3 cho thấy một khả năng chế tạo sơn và tơ sợi đổi màu cho giống màu sắc của môi trường xung quanh. Lớp phủ này có đặc tính đổi màu tuỳ theo điện thế được áp đặt vào vật liệu đó. Một chiếc tàu màu xám có thể biến thành màu xanh của biển. Một chiếc máy bay có thể biến thành màu thiên thanh da trời. Chúng ta có thể dự phóng trong vòng vài thập niên tới là một lớp sơn của polymer dẫn điện sẽ được phủ lên tàu chiến hoặc chiến đấu cơ mang hai cơ năng tàng hình: hấp thụ radar tầm xa của địch và khi đến gần địch đổi màu cho phù hợp với màu của môi trường xung quanh làm nhòa thị giác của đối phương. Khả năng này nghe như là một câu chuyện giả tưởng mông lung, nhưng ở thời điểm hiện tại, những khúc mắc khoa học để thực hiện được các hiệu quả này đang lần lần được giải mã [12]. Theo sự suy luận của người viết, sự xuất hiện của

12. S. S. Hardaker, R. V. Gregory, "Progress toward dynamic color-responsive 'chameleon' fiber systems", MRS Bulletin, 28 (August 2003), pp. 564.

ống than nano (carbon nanotubes) có thể là một vật liệu thú vị cho kỹ thuật tàng hình nhất là khi kết hợp với polymer dẫn điện tạo ra composite. Hiện nay, vì giá thị trường ống nano carbon rất cao (100-500 đô-la/gram) nên vẫn chưa phải là một vật liệu thông dụng trong lĩnh vực này.

Kỹ thuật tàng hình cho đến ngày hôm nay vẫn chưa phải toàn bích, vì ta càng cố gắng tránh ánh mắt của địch thì địch càng dùng nhiều cách để soi mói ta. Chiếc Night-hawk F-117A bị bắn rơi trên chiến trường Yugoslavia (1999) chứng tỏ những sản phẩm công nghệ cao quốc phòng mà chính phủ Mỹ đã phải đầu tư hằng trăm tỷ Mỹ kim không phải là những sản phẩm vô địch. Hiện nay, B-2 và F-117A có thể bay lả lướt trong làn sóng radar vi ba (tần số Gigahertz, độ dài sóng cm) mà không bị phát hiện. Nhưng ngoài phạm vi của sóng vi ba chẳng hạn như radar của sóng radio HF (tần số 5-28 Megahertz, độ dài sóng 11-60 m) hoặc sóng milimét (tần số 40-300 Gigahertz) là những dải sóng có thể truy lùng được hai loại máy bay này [13].

13. R. A. Stonier, "Stealth aircraft & technology from World War II to the Gulf", SAMPE Journal, 27 (September/October 1991), pp. 9.

"Đỉnh cao của trí tuệ loài người" lúc nào cũng được nâng cao dường như vô hạn bởi những thúc đẩy và thử thách liên tục trong nghiên cứu khoa học. Những thử thách này là những khắc khoải triền miên nhưng lại là cái "thú đau thương" của những nhà khoa học. Làm khoa học như đeo đuổi một bóng giai nhân vì khoa học cũng đẹp như giai nhân và cũng giống giai nhân ở chỗ khi càng đeo đuổi thì người đẹp càng đỏm dáng làm cao... Khoa học càng đẹp khi khoa học phục vụ cho một mục tiêu hòa bình. Điều làm nhà khoa học bớt trăn trở với lương tâm của mình trong cuộc đấu trí chết người giữa "địch và ta" là ứng dụng hòa bình của những sản phẩm quốc phòng trong đó sự ứng dụng của radar là một thí dụ điển hình. Loại vải "thông minh" làm cho người mặc "tàng hình" trong những cuộc hành quân tác chiến có thể tiếp tục được nghiên cứu để chế thành loại vải cung cấp điện cá nhân từ năng lượng mặt trời (photovoltaic effect) (Chương 8) hay làm mát người trong những ngày hè nóng bức, làm ấm người trong những đêm đông giá buốt (micro-climate control). Hãy nghĩ đến một ngày ta có thể dùng chiếc áo đang mặc trên người lợi dụng ánh sáng mặt trời tạo ra một điện áp để đổi màu áo cho vui, hay nạp điện cho chiếc điện thoại di động, hoặc chuyển sang cơ năng điều hòa nhiệt độ cơ thể nếu ta cảm thấy nóng nực hay rét buốt. Niềm mơ ước tuổi thơ muốn biến thành

người hùng với bao phép thần thông như chú khỉ của Ngô Thừa Ân rồi đây cũng sẽ là hiện thực. Ngày ấy chắc không xa.

Tài liệu đọc thêm về lịch sử phát triển của máy bay tàng hình:

Bill Sweetman, Stealth aircraft: Secrets of future airpower (1986), Motorbooks International Publisher, Wincosin, USA.

5

Quả bóng đá C60 và ống than nano

"There's plenty of room at the bottom"

(Richard P. Feynman, Physics Nobel Laureate)

5.1 Dẫn nhập

Cách đây mười năm, cụm từ "công nghệ nano" (nanotechnology) ít được người biết đến, nhưng ngày hôm nay nó trở thành một thuật ngữ quen thuộc ở mọi giai tầng trong xã hội hiện đại. Người làm kinh tế hay chính trị cũng thường đề cập đến nano dù người nói lẫn người nghe lắm khi vẫn không biết đích xác là gì. Nano là tiếng gọi tắt của nanomét (tiếng Anh: nanometer, ký hiệu nm, 1 nm = 10^{-9} m hay là 0,000000001 m) [1] là một đơn vị

[1]. Đường kính một nguyên tử vào khoảng 0,1 nm.

đo lường ở thứ nguyên nguyên tử hay phân tử. Công nghệ nano liên quan đến việc lợi dụng những hiện tượng ở đơn vị nanomét để thiết kế vật liệu và vật chất với những chức năng đặc biệt ngay từ thang (scale) nguyên tử hoặc phân tử. Người ta gọi đây là phương pháp thiết kế "từ dưới lên" (bottom-up method) khác với phương pháp thiết kế thông thường "từ trên xuống" (top-down method) đang được lưu dụng [2]. Nhà Vật lý học nổi tiếng Richard Feynman đã từng tiên đoán phương pháp "từ dưới lên" trong một bài thuyết trình năm 1959 qua câu nói vừa nghiêm túc vừa hài hước "There's plenty of room at the bottom" (Có rất nhiều chỗ trống ở miệt dưới). Lời dự đoán thiên tài này cho biết vùng tận cùng "miệt dưới" của nguyên tử và phân tử vẫn còn là những vùng phì nhiêu bát ngát chờ đợi con người đến thao túng khai hoang!

Tuy nhiên con người phải chờ đến 40 năm mới nhìn thấy sự bùng nổ của nền công nghệ nano chủ yếu sử dụng phương pháp "từ dưới lên". Nền công nghệ này

---

[2] Phương pháp "từ trên xuống" là dùng những vật liệu to rồi biến chế thành những công cụ nhỏ. Một thí dụ điển hình của phương pháp này là chế tạo silicon chip cho máy vi tính. Chip được chế tạo càng lúc càng nhỏ để làm ra những chiếc máy vi tính ngày càng hữu hiệu, gọn và mỏng. Một thí dụ của phương pháp "từ dưới lên" là quá trình tổng hợp protein của các vật sống (living body). Phân tử DNA tạo ra RNA để chuyển hóa tạo ra protein với các chức năng khác nhau. Các protein lại kết hợp với nhau để tạo ra tế bào ở một bậc cao hơn rồi sau đó tạo ra vật thể. Quá trình thụ tinh tạo phôi rồi tạo ra sinh vật và con người là một thí dụ tương tự. Trong ngành công nghệ nano chúng ta đang bắt chước thiên nhiên trong quá trình "từ dưới lên".

đang có tác động mạnh lên nền công nghệ "cổ điển" hiện tại và cũng là một động lực của những công trình nghiên cứu đa ngành (multi-discipline) bao gồm vật lý, hóa học, vật liệu học, sinh học, toán học, tin học v.v... Đây là một cuộc cách mạng kỹ nghệ của loài người ở thế kỷ 21. Nó sẽ mang lại cho nhân loại những thay đổi khoa học kỹ thuật mang tính đột phá và có tầm ảnh hưởng sâu xa trong sinh hoạt xã hội, văn hóa, kinh tế hơn cả cuộc cách mạng kỹ nghệ ở thế kỷ 18.

Đàng sau bức bình phong công nghệ nano là những vật liệu nano. Trong những vật liệu này xuất hiện hai dạng carbon: phân tử fullerene C60 có hình dạng trái bóng đá và ống nano carbon (carbon nanotube). Sự phát hiện của hai dạng carbon ở thập niên 80 và 90 ở thế kỷ trước có một trùng hợp thời điểm với sự ra đời và phát triển của công nghệ nano. Việc khám phá fullerene và ống nano carbon là tập hợp của nhiều sự kiện ngẫu nhiên. Gọi là ngẫu nhiên nhưng thật ra là những kết quả hết sức ngoạn mục phản ánh một tinh thần làm việc miệt mài nhưng vẫn phóng khoáng lạc quan, một tư duy phân tích bén nhạy nhưng không xơ cứng giáo điều của nhà khoa học.

Hiện nay, hàng trăm trung tâm nghiên cứu lớn nhỏ về công nghệ nano được thành lập khắp nơi trên thế giới,

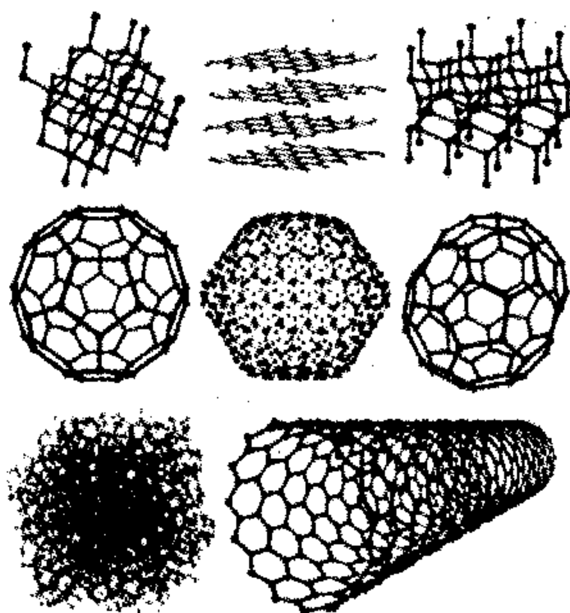
đứng đầu là Mỹ, Nhật Bản, Âu châu, Trung Quốc với kinh phí toàn cầu trong vài năm tới sẽ tăng đến hàng chục tỷ Mỹ kim mỗi năm. Đối với một số nước, công nghệ nano và bộ môn fullerene/ống nano carbon là ưu tiên quốc gia cho các đề án nghiên cứu và triển khai. Trong bài viết này, chúng ta hãy nhìn xem có thật sự là con người đang đi vào một cuộc cách mạng khoa học kỹ thuật mở ra một thời đại hoàng kim công nghệ chưa từng có trong lịch sử nhân loại. Và có thật sự là nền công nghệ silicon của thế kỷ 20 đang từ giã "cuộc hí trường" để được thay thế bởi nền công nghệ carbon.

5.2 Quả bóng đá C60

Năm 1985, một nhóm nghiên cứu bao gồm Harold Kroto (University of Sussex, Anh Quốc) và Sean O'Brien, Robert Curl, Richard Smalley (Rice University, Texas, Mỹ) khám phá ra một phân tử chứa 60 nguyên tử carbon, viết tắt là C60. Giáo sư Kroto là một nhà nghiên cứu hóa học thiên văn. Vào thập niên 70, ông đã có một chương trình nghiên cứu những chuỗi dài các nguyên tử carbon trong các đám mây bụi giữa các vì sao (interstellar dust). Ông liên lạc với nhóm của Curl và Smalley và dùng quang phổ kế laser của nhóm này để mô phỏng điều kiện hình thành của các chuỗi carbon trong các đám mây vũ trụ. Họ không những có thể tái tạo những chuỗi carbon

mà còn tình cờ khám phá một phân tử rất bền chứa chính xác 60 nguyên tử carbon. Việc khám phá ra C60 đã xoay hướng nghiên cứu của nhóm này từ chuyện tìm kiếm những thành phần của vật chất tối (dark matter) trong vũ trụ đến một lĩnh vực hoàn toàn mới lạ liên hệ đến khoa vật liệu (materials science). Năm 1996, Kroto, Curl và Smalley được giải Nobel hóa học cho sự khám phá này.

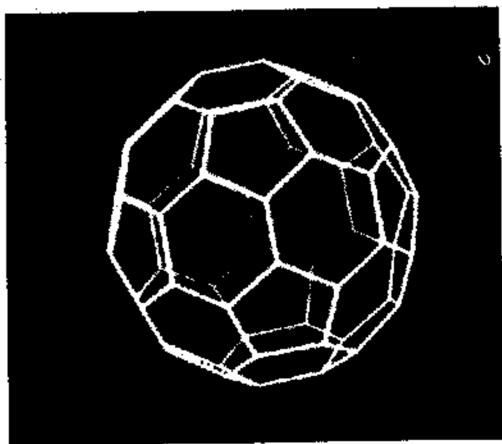
Trước C60, người ta chỉ biết carbon qua ba dạng: dạng vô định hình (amorphous) như than đá, than củi, bồ hóng (lọ nồi), dạng than chì (graphite) dùng cho lõi bút chì và dạng kim cương (Hình 5.1). Sự khác nhau về hình dạng, màu mè, giá cả và cường độ yêu chuộng của nữ giới giữa than đá, than chì và kim cương thì quả là một trời một vực. Tuy nhiên, sự khác nhau trong cấu trúc hóa học lại khá đơn giản. Như cái tên đã định nghĩa, dạng vô định hình không có một cấu trúc nhất định. Trong than chì, các nguyên tố carbon nằm trên một mặt phẳng thành những lục giác giống như một tổ ong. Cấu trúc này hình thành những mặt phẳng nằm chồng chất lên nhau mang những electron π (pi) di động tự do. Than chì dẫn điện nhờ những electron di động này. Trong kim cương, những electron π kết hợp trở thành những nối hóa học liên kết những mặt phẳng carbon và làm cho chất này có một độ cứng khác thường và không dẫn điện.



Hình 5.1: Tám loại carbon theo thứ tự từ trái sang phải: (a) Kim cương, (b) Than chì, (c) Lonsdaleite, (d) C60, (e) C540, (f) C70, (g) Carbon vô định hình (h) Ống nano carbon (Nguồn: Wikipedia).

Việc khám phá ra C60 đã cho carbon một dạng thứ tư. Sau khi nhận diện C60 từ quang phổ hấp thụ, Kroto, Curl và Smalley bắt đầu tạo mô hình cho cấu trúc của C60. Trong quá trình này, các ông nhanh chóng nhận ra rằng các nguyên tố carbon không thể sắp phẳng theo kiểu lục giác tổ ong của than chì, nhưng có thể sắp xếp thành một quả cầu tròn trong đó hình lục giác xen kẽ với hình ngũ

giác giống như trái bóng đá với đường kính vào khoảng 1 nm (Hình 5.1d và 5.2). Phân tử mới này được đặt tên là buckminster fullerene theo tên lót và họ của kiến trúc sư Richard Buckminster Fuller. Ông Fuller là người sáng tạo ra cấu trúc mái vòm hình cầu với mô dạng lục giác (Hình 5.3). Cho vắn tắt người ta thường gọi C60 là fullerene hay là bucky ball.



Hình 5.2: Quả bóng đá phân tử C60 với đường kính vào khoảng 1 nm.

Trong việc quyết định trao giải Nobel, Viện Hàn lâm Khoa học Thụy Điển đã quên mất công lao của giáo sư Eiji Osawa. Ông là người đầu tiên đã tiên đoán sự hiện hữu của C60. Người viết tình cờ gặp ông tại một cuộc hội thảo khoa học chuyên ngành. Cũng như phần lớn các

giáo sư người Nhật bản khác, Giáo sư Osawa là một người khả kính, điềm đạm và khiêm tốn. Khi tôi gợi chuyện C60 và giải Nobel, ông nở nụ cười hiền hòa tâm sự: "Không được Nobel, tôi tiếc lắm chứ vì C60 là đứa con khoa học của tôi mà. Tôi tiên đoán C60 vào năm 1970 khi tôi vừa mới được bổ nhiệm giảng viên tại Đại học Hokkaido. Vì tôi viết bằng tiếng Nhật và đăng bài báo cáo của tôi trên tạp chí Kagaku (Hóa học) năm 1970[3] nên không được các đồng nghiệp quốc tế lưu ý đến. Một năm sau, tôi viết lại thành một chương cho một quyển sách giáo khoa, cũng bằng tiếng Nhật." Tôi hỏi: "Nếu thầy đã tiên đoán như vậy thì tại sao thầy không làm một thí nghiệm để kiểm chứng?" Ông bộc bạch: "Theo sự tính toán của tôi thì năng lượng hoạt tính của phản ứng tạo ra C60 rất cao. Tôi không thể hình dung được một chất xúc tác nào có thể hạ thấp năng lượng hoạt tính để phản ứng có thể xảy ra. Nhưng tôi đã hình dung được cấu trúc của nó trong một lần tôi nhìn đứa con trai của tôi đùa giỡn với trái bóng đá trong công viên gần nhà. Tôi cũng không nghĩ ra một phương tiện vật lý như dùng laser hoặc tia có năng lượng cao như nhóm Smalley đã làm để kích động phản ứng. Hơn nữa, ở thời điểm đó tôi mới vừa làm giảng viên nên cần phải tạo một dấu ấn nào đó trong phân

3. E. Osawa, "Super-aromaticity", Kagaku (Chemistry), 25 (1970) 854.

khoa. Tôi cảm thấy việc tổng hợp C60 quá nhiều khó khăn nên đành chọn một hướng nghiên cứu khác." Có một điều làm cho ông được an ủi phần nào là trong bài diễn văn nhận giải Nobel, Kroto, Curl và Smalley đã đề cập đến thành quả tiên phong của ông. Ông đã gởi tặng tôi bài báo cáo khoa học mang tính lịch sử này (Hình 5.4).



Hình 3: Kiến trúc sư Richard Buckminster Fuller và mái vòm hình cầu với mô dạng lục giác.

特集：非ベンゼン系芳香族化合物の化学

超　芳　香　族

大　沢　映　二

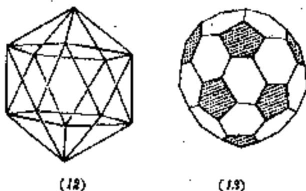
1. はじめに

最近数年間の非ベンゼン系芳香族化学の発展の速さと広がりの大きさにはまことに目をみはるものがある。その原動力が Hückel の分子軌道法に基づく $(4n+2)\pi$ 則と、合成化学技術の近代化の二つであることについてはまず異論のないところであろう。とすると数ある目ざましい新芳香族化合物のうちでシクロプロペニウムとアヌレンの発見は特に意義が深い[1]。しかし逆に考えると Hückel 則の合成化学的検討に関して、最も劇的な開拓期はすでに終わりを告げ、今後は理論、合成両面にわたる精密化[2]と誘導体化学の時代であるとみることができよう。これまで芳香族性の発現は常に π 電子の2次元的広がりと表裏の関係にあった。されば π 電子を3次元的に非局在化することはできないだろうか？ たとえばいろいろな正多面体の頂点に sp^2 混成炭素を入れたような球状分子では π 電子が球面上を非局在化しないだろうか？ また炭素の p 電子にとらわれずに、炭素または炭素以外の元素の d 電子軌道が球状分子の骨格を形づくりつつ、かつ非局在化することはありえないだろうか？

このような観念を頭に置いて文献を調べてみると、従

2-3 corannulene

多数のベンゼン環の縮合した型のいわゆる "縮合多環式芳香族炭化水素" は典型的な平面分子である。これらの代表的なベンゼノイド芳香族が球状分子の型をとったなら超芳香族性を示さないだろうか？ たとえばサッカーの公式ボールの表面に描かれている幾何模様を思い浮かべてみよう。それは正多面体として cube のつぎに小さな正二十面体 (eicosahedron) (*12*)の頂点を全部切り落として正五角形を出したもので、truncated eicosahedron とでも称されるべき美しい多面体である(*13*)。図ではわかりにくいところもあるので、もし手もとにサッカーボールがあれば手にとってながめていただくとはっきりするが、五角形(黒く塗ってある)の間には規則正しく六角形がうずまっている。一見これらの成分多角形はたいして曲がってもいないし、各辺はすべて同じ長さにすることができる。もしこれらの頂点を全部 sp^2 炭素



Hình 5.4: Tựa đề bài báo cáo "Họ chất thơm siêu đẳng" (Super-aromaticity) viết vào năm 1970 và quả bóng đá C60 trong bài viết.

Như giáo sư Osawa đã trình bày, ở điều kiện và nhiệt độ bình thường, việc tổng hợp C60 là một việc bất khả thi theo các tiêu chuẩn nhiệt động học. Vì là một nhà hóa học thiên văn, Kroto tiếp cận vấn đề bằng một phương thức khác. Tháng 9 năm 1985, trong thời gian làm việc tại Rice University, ông dùng tia laser của Curl và Smalley bắn vào than chì để tái tạo sự tương tác của các tia vũ trụ và carbon trong không gian. Trong phổ ký khối lượng (mass spectrography) của các sản phẩm tạo thành xuất hiện hai đỉnh rất to chỉ định C60 và C70. Một bất ngờ nhưng Kroto, Curl và Smalley biết ngay đây là một khám phá đổi đời "kinh thiên động địa". Khi tia laser bắn vào một vùng nào đó của vật chất thì sẽ nâng nhiệt độ vùng đó lên cao hàng ngàn độ, thậm chí hàng chục ngàn độ. Ở nhiệt độ cao, những chướng ngại nhiệt động học không còn là vấn đề và sự tạo thành C60 trở nên rất thuận lợi.

Việc khám phá C60 đã làm chấn động hầu hết mọi ngành nghiên cứu khoa học. Đặc biệt đối với môn hóa học hữu cơ nó đã tạo ra một nguồn sinh khí mới cho ngành nghiên cứu quá cổ điển này. Sự khám phá có tầm quan trọng hơn cả khám phá cấu trúc vòng nhân benzene của Kekule gần 150 năm trước. Benzene đã mở ra toàn bộ ngành hóa học của hợp chất thơm (aromatic compounds). C60 đã mở ra ngành "hóa học fullerene" đi song song với sự phát triển của ngành công nghệ nano hiện nay.

Kroto, Curl và Smalley chỉ cho biết sự hiện hữu của C60, nhưng tổng hợp C60 cho việc nghiên cứu và ứng dụng thì phải đợi đến năm 1990 khi Krätschmer và Huffman đưa ra phương pháp tổng hợp với một sản lượng lớn. Nhờ vào phương pháp này đến năm 1997 đã có hơn 9.000 hợp chất dựa trên fullerene được tổng hợp, hơn 20.000 báo cáo khoa học đăng trên các tạp chí chuyên ngành. Những người nghiên cứu hoá hữu cơ thường có nhiều nỗi ám ảnh và niềm đam mê đối với những cấu trúc phân tử đối xứng và cấu trúc lồng (cage structure), nên fullerene trở thành một lĩnh vực nghiên cứu mầu mỡ trong bộ môn này. Họ tổng hợp những fullerene cao hơn C60 như C70 (70 nguyên tử carbon, hình bóng bầu dục), C84 (84 nguyên tử carbon, hình quả đậu phọng). Họ kết hợp những nhóm chức (functional group) để chức năng hóa (functionalization) fullerene, gắn fullerene vào polymer để tổng hợp những dược liệu hay vật liệu cho ứng dụng quang điện tử.

Lịch sử fullerene lâu đời hay non trẻ tùy vào hai cách nhìn khác nhau. Nghiên cứu fullerene thật ra rất ngắn, chỉ hơn 20 năm kể từ ngày phổ ký khối lượng của Curl và Smalley cho biết sự hiện diện của C60 và C70, nhưng sự hiện hữu của fullerene có lẽ còn sớm hơn sự xuất hiện của loài người. Nó có trong những đám mây bụi trong vũ trụ, mỏ than, bồ hóng từ những ngọn nến lung linh hoặc

những nơi khiêm tốn hơn như ở lò sưởi than, cái bếp nhà quê đen đui đủi vì lọ nồi... Người ta không tìm được C60 vì hàm lượng rất nhỏ và thường bị than vô định hình phủ lấp.

Khi màn bí mật C60 được vén mở, người ta nghĩ ngay đến những áp dụng thực tiễn của C60. Người ta kết hợp C60 với potassium (K) để tạo ra chất siêu dẫn hữu cơ ở nhiệt độ 18 K (-255°C). Một số nhà nghiên cứu sinh học hy vọng có thể dùng C60 điều chế dược phẩm trị liệu bệnh AIDS. Trong vật lý, rất nhiều đề nghị áp dụng C60 để chế tạo những dụng cụ quang điện tử trong công nghệ cao. Tuy nhiên, về mặt ứng dụng, các nhà khoa học thường mắc phải một căn bệnh chung là "lạc quan quá độ". Cấu trúc tròn trịa, đối xứng của C60 đã được tạp chí Science tôn vinh là "phân tử của năm 1991", nhưng cái xinh đẹp hấp dẫn không phải lúc nào cũng đưa đến kết quả thực tiễn hoàn mỹ.

Hai yếu tố làm C60 giảm tính thực tế là: (1) giá cả quá cao (giá cho một gram là vài trăm Mỹ kim hoặc cao hơn cho tinh chất, so với giá vàng vào khoảng 10 đô-la/g) và (2) C60 không hòa tan trong dung môi nên rất bất lợi cho việc gia công. Những hồ hởi ban đầu trong cộng đồng nghiên cứu khoa học dành cho fullerene bị dập tắt nhanh chóng vì những trở ngại này. Thậm chí ngay trong công

nghệ "thấp", chẳng hạn dùng C60 như một chất phụ gia (additives) cho dầu nhớt làm giảm độ ma xát vẫn không địch nổi về giá cả và hiệu quả với những chất phụ gia thông thường. Tuần báo The Economist có lần phê bình: "Cái công nghệ duy nhất mà quả bóng bucky đã thực sự cách mạng là sản xuất những bài báo cáo khoa học" (The only industry the buckyball has really revolutionized is the generation of scientific papers)!

Nhưng viễn ảnh của C60 trong ứng dụng công nghệ không đến nỗi tăm tối như các nhà bình luận kinh tế đã hấp tấp dự đoán. Sự kiên trì của những người làm khoa học lúc nào cũng cho thấy một niềm lạc quan của "những tia sáng ở cuối đường hầm". Gần đây công ty Nano-C (Mỹ) tuyên bố khả năng sản xuất hàng tấn C60 cho giới công nghệ. Một nhà máy thí điểm tại Nhật đang có khả năng chế tạo 40 tấn hàng năm và sẽ lên đến vài trăm tấn khi nhà máy được nâng cấp. Phương pháp sản xuất hàng loạt sẽ làm giảm giá C60 đến mức 5 đô-la/g và có thể 1 đô-la/g trong một tương lai không xạ. Đây là một bước nhảy vĩ đại so với những năm đầu ở thập niên 1990 khi người ta chỉ thu lượm vài miligram C60 ở mỗi lần tổng hợp khó khăn và giá cho mỗi gram có lúc lên đến 1.500 đô-la/g. Nhà sản xuất dự đoán nhu cầu C60 sẽ tăng nhanh trong vài năm tới cho việc chế biến dược liệu, dầu nhớt cao cấp và mỹ phẩm trang điểm.

Câu chuyện cô bé Lọ Lem mãi mãi là một câu chuyện tình làm thổn thức nhiều con tim trẻ. Cô bé bị bà mẹ ghẻ hành hạ lúc nào cũng phải quét dọn lò sưởi nên mặt mũi dính đầy lọ nồi. Bà Tiên với chiếc đũa thần biến nàng thành một tiểu thư đài các được trang điểm cực kỳ diễm lệ để dự những buổi khiêu vũ của chàng hoàng tử độc thân đa tình. Có lẽ nàng được trang điểm với những mỹ phẩm chứa C60, nàng sẽ đeo những chuỗi kim cương carbon vô giá. Nhưng sau nửa đêm, nàng sẽ trở lại cô bé đầy lọ... Nhìn từ quan điểm của hóa học carbon, chuyện tình khi được tính khoa học có thể làm thất vọng nhiều tâm hồn lãng mạn nhưng tất cả chỉ là câu chuyện carbon ở những trạng thái khác nhau!

Trở lại thực tế của thế kỷ 21. Khả năng áp dụng fullerene trong công nghệ cao liên quan đến quang học và quang điện tử đang được tích cực khảo sát ở nhiều cơ quan nghiên cứu trên thế giới. Tạp chí Journal of Materials Chemistry xuất bản một số đặc biệt tổng kết những thành quả mới nhất của việc nghiên cứu fullerene [4]. Một trong ứng dụng có tầm quan trọng đặc biệt là đặc tính photovoltaic của C60, tức là khả năng biến năng lượng mặt trời thành điện hay còn gọi là pin mặt trời. Loại pin này được chế tạo từ hỗn hợp C60 và polymer dẫn điện

4. "Functionalised Fullerene Materials", Journal of Materials Chemistry 12 (7) (2002).

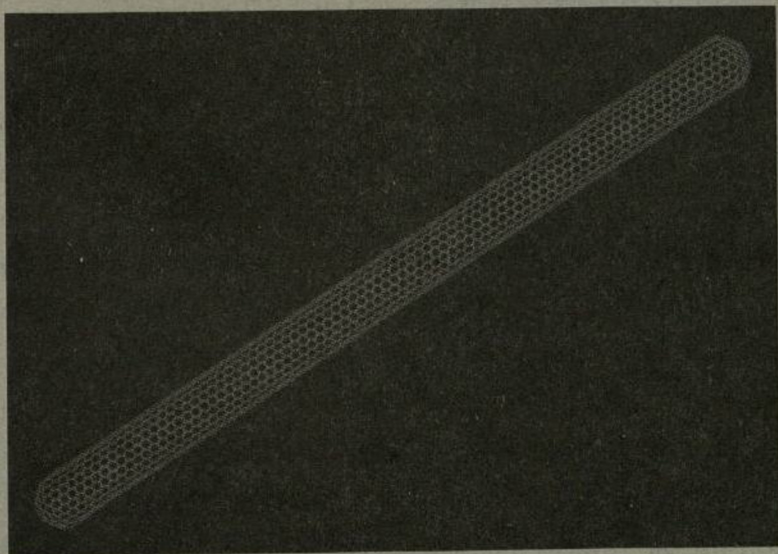
(Chương 8). Mặc dù hiệu suất chuyển hoán năng lượng vẫn chưa bì kịp pin mặt trời silicon đang được phổ biến trên thương trường, loại pin mặt trời hữu cơ này sẽ cho những đặc điểm không có ở silicon như dễ gia công, giá rẻ, nhẹ, mỏng và mềm.

5.3 Ống than nano

Kroto vì niềm đam mê tái tạo những chuỗi carbon dài trong các đám mây bụi vũ trụ tình cờ phát hiện fullerene. Ngẫu nhiên này được nối tiếp với ngẫu nhiên khác. Sáu năm sau (1991), tiến sĩ Sumio Iijima một nghiên cứu viên của công ty NEC (Nhật Bản) cũng vì niềm đam mê tìm hiểu fullerene lại tình cờ phát hiện qua kính hiển vi điện tử ống nano carbon - "người em họ" của C60 [5]. C60 có hình dạng quả bóng đá, nhưng ống than nano (gọi tắt: ống nano) giống như một quả mướp dài với đường kính vài nanomét (nm) và chiều dài có thể dài đến vài trăm micromét (10-6 m), vì vậy có cái tên gọi "ống nano" (Hình 5.1h và 5.5). Với đường kính vài nm ống nano carbon nhỏ hơn sợi tóc 100.000 lần. Chỉ trong vòng vài năm từ lúc được phát hiện, "người em họ" cho thấy có rất nhiều ứng

[5] S. Iijima, "Carbon nanotubes", MRS Bulletin, November 1994, volume XIX, 43.

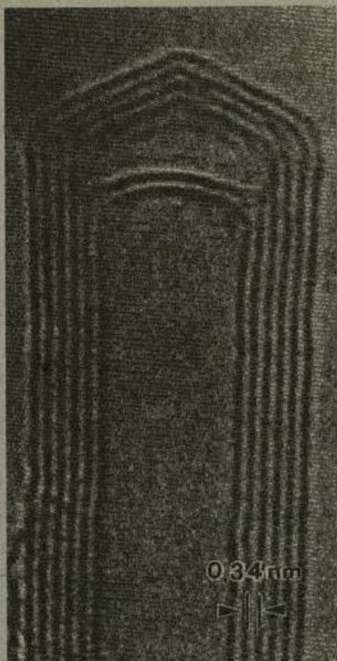
dụng thực tế hơn C60. Cấu trúc hình ống có cơ tính và điện tính khác thường và đã làm kinh ngạc nhiều nhà khoa học trong các cơ quan nghiên cứu, đại học và doanh nghiệp trên thế giới. Ống nano có sức bền siêu việt, độ dẫn nhiệt cao (thermal conduction) và nhiều tính chất điện tử thú vị. Với một loạt đặc tính hấp dẫn này, nhiều phòng nghiên cứu đã phải chuyển hướng nghiên cứu từ C60 sang ống nano.



Hình 5: Ống than nano

Việc chế tạo ống nano có thể được thực hiện bằng cách phóng điện hồ quang (arc discharge) hoặc dùng laser (laser ablation) trên một vật liệu gốc chứa carbon hoặc phun vật liệu này qua một lò ở nhiệt độ 800-1200°C (chemical vapour deposition, CVD). Hình thành ống carbon không phức tạp, nhưng tạo ra những ống nano giống nhau cùng đặc tính trong những đợt tổng hợp khác nhau và sau đó tinh chế để gạn lọc tạp chất đòi hỏi những điều kiện vận hành một cách cực kỳ chính xác. Tùy vào điều kiện chế tạo và vật liệu gốc, người ta có thể tổng hợp ống nano một vỏ (single-wall carbon nanotube, SWNT), vỏ đôi (double-wall carbon nanotube, DWNT) và nhiều vỏ (multi-wall carbon nanotube, MWNT). MWNT là một tập hợp của SWNT giống như con búp bê Nga (Russian doll) (Hình 5.6). Ống nano được Iijima phát hiện đầu tiên thuộc loại MWNT. Richard Smalley (Rice University) một lần nữa đã phát huy tài năng của mình qua phương pháp laser để chế tạo SWNT với hiệu suất rất cao. Phương pháp này đã được thương mãi hóa để sản xuất SWMT cho công nghệ. Giá cho SWNT và DWNT tinh chế vẫn còn rất cao ở mức 500 đô-la/g. MWNT dễ tổng hợp hơn SWNT nên giá ở mức 100 đô-la/g. Gần đây Mitsui (Nhật Bản) có thể sản xuất 120 tấn MWNT/năm cho nhu cầu công nghệ với giá 75 đô-la/kg.

Người ta đã định được độ bền (strength) và độ cứng (stiffness, Young's modulus) của ống nano. Kết quả thí nghiệm cho thấy ống nano bền hơn thép 100 lần nhưng nhẹ hơn thép 6 lần. Như vậy, có thể nói là ống nano là một vật liệu có cơ tính cao nhất so với các vật liệu người ta biết từ trước đến nay. Tuy nhiên, một vấn đề lớn hiện nay cho các nhà vật liệu học (materials scientist) là làm sao xe những ống nano thành tơ sợi (nanotube fibres) cho những ứng dụng thực tế mà vẫn giữ được cơ tính tuyệt vời cố hữu của các ống nano tạo thành. Nhóm nghiên cứu của giáo sư Ray Baughman (University of Texas, Mỹ) [6] đã phát minh ra một quá trình xe sợi ống nano cho ra sợi với cơ tính cao hơn thép và tương đương với tơ nhện (spider silk). Tơ



Hình 5.6: Ống nano carbon nhiều vỏ (MWNT) chụp bằng kính hiển vi điện tử. Khoảng cách giữa hai vỏ là 0,34 nm và đường kính của vỏ ngoài cùng là 6,5 nm [5].

---

6. A. B. Dalton, S. Collins, E. Muòoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim and R. H. Baughman, "Super-tough carbon-nanotube fibres", Nature, 423 (2003) 703.

nhện được biết là một loại tơ thiên nhiên có cơ tính cao nhất trong các loại tơ sợi. Kinh nghiệm cho thấy một con ruồi bay với tốc độ cao nhất vẫn không bao giờ làm thủng lưới nhện. Nếu sự kiện này được phóng đại vài chục ngàn lần để sợi tơ nhện có đường kính bằng cây bút chì, sợi tơ có thể kéo ngừng lại chiếc phi cơ 747 đang bay trên không!

Mặc dù độ cứng của sợi ống nano do nhóm Baughman làm ra chỉ bằng 1/10 độ cứng của từng ống nano riêng lẻ, sợi Baughman vẫn chưa phải "siêu cứng" nhưng đã hơn hẳn Kevlar [7] về sức bền và nếu điều kiện sản xuất hàng loạt cho phép nó có thể thay thế Kevlar dùng trong những chiếc áo giáp cá nhân chống đạn trong tương lai. Quá trình xe sợi của nhóm Baughman chứng tỏ khả năng chế tạo sợi ống nano với những cơ tính vĩ mô càng lúc càng gần đến cơ tính ở thang phân tử. Quá trình này đã kích thích nhiều nhóm nghiên cứu khác trong cuộc chạy đua chế tạo ra một loại sợi siêu cứng, siêu bền và siêu hữu ích chưa từng có trong lịch sử khoa học kỹ thuật.

Với dạng hình ống dài và cơ tính lý tưởng, ống nano carbon được cho vào các loại polymer để tạo những sản

---

[7] Kevlar là thương hiệu của sợi poly-paraphenylene terephthalamide được dùng trong áo giáp và mũ cối quân đội.

phẩm nano-composite [8]. Thật ra, composite dùng những chất độn (filler) có hình dài để tăng cơ tính không phải là những gì mới lạ. Từ 6.000 năm trước, nhân loại đã trộn bùn với rơm để làm gạch. Ở những vùng sâu vùng xa, người dân vẫn còn dùng đất sét và rơm để làm tường. Hiện tại, chất độn kim loại hay ceramic là những vật liệu phổ biến được dùng trong polymer để tăng cường cơ tính thay thế kim loại. Người ta tin rằng ống nano carbon sẽ là một chất độn "tối thượng" cho polymer nano-composite. Vài phần trăm ống nano carbon có thể gia tăng độ bền, độ cứng và độ dai (toughness) của polymer lên nhiều lần. Các công ty chế tạo ô tô đang triển khai polymer nanocomposite cho các bộ phận xe hơi. Đặc điểm của các composite này là nhẹ và bền chắc. Công ty ô tô GM (Mỹ) dự trù sẽ dùng 500 tấn ống nano/năm trong vòng vài năm tới. Một cơ tính khác của ống nano đang được khảo sát hiện nay là đặc tính làm giảm sốc (shock damping), chống rung [9]. Tính chất rất quan trọng này sẽ mang đến những ứng dụng dân sự lẫn quốc phòng.

Điện tính và đặc tính điện tử của ống nano đã thu hút nhiều sự chú ý của các nhà vật lý và thiết kế điện tử vi

8. Composite là vật liệu hỗn hợp của (ít nhất) hai vật liệu riêng biệt với những đặc tính bổ sung cho nhau. Gạch làm từ bùn và rơm là một thí dụ. Bê tông cũng là một dạng composite.

9. J. Suhr, N. Koratkar, P. Keblinski and P. Ajayan, Nature Materials, 4 (2005) 134.

mạch. Nhờ ở dạng hình ống và các electron tự do pi trong ống, các electron tự do có thể tải điện nhưng ít chịu sự phân tán electron (gọi là ballistic conduction). Sự phân tán electron là nguyên nhân điện trở gây ra sự phát nhiệt thường thấy ở chất bán dẫn hay kim loại. Nói một cách khác, ống nano có khả năng tải điện hữu hiệu vì ít phát nhiệt.

Công nghiệp điện tử được xây dựng và phát triển dựa vào kỹ thuật thu nhỏ. Transistor là một linh kiện chính trong các mạch điện. Phương pháp "từ trên xuống" đã được áp dụng để thu nhỏ transistor có độ to khoảng vài cm ở thời điểm phát minh (năm 1947) cho đến ngày hôm nay thì đến bậc nanomét; vài triệu lần nhỏ hơn. "Định luật" Moore (Moore's law) [10] cho biết rằng cứ mỗi hai năm, mật độ của các transistor được nhồi nhét vào một silicon chip sẽ tăng gấp đôi nhờ vào kỹ thuật chế biến thu nhỏ và đặc tính của silicon. Định luật đã đúng hơn 40 năm qua kể từ năm 1965 và cũng sẽ tiếp tục đúng trong vòng 10 năm tới. Lúc đó, đặc tính thu nhỏ của silicon sẽ đến một mức bão hòa và dừng lại ở một kích thước nhất định nào đó.

---

10. "Định luật" này không đi từ lý thuyết mà chỉ dựa vào sự cảm nhận của Gordon Moore, một trong những nhà sáng lập của công ty Intel.

Độ nhỏ nhất có thể đạt được của một silicon chip là 180 nm và cũng là giới hạn trong kỹ thuật làm chip hiện nay. "Độ lớn" 180 nm rất nhỏ (nhỏ hơn sợi tóc 500 lần) và hiệu năng tải điện của silicon càng giảm vì càng nhỏ sự phát nhiệt càng cao. Tuy nhiên, 180 nm vẫn còn rất to so với đường kính vài nm của ống nano. Ở kích thước này, ống nano vẫn còn có thể tải điện mà không sợ phát nhiệt. Như vậy, đặc tính tải điện không phát nhiệt và khả năng tạo thành các linh kiện điện tử như diode và transistor của ống nano ở kích thước phân tử chỉ ra một hướng nghiên cứu mới là nano-điện tử (nano-electronics) nối tiếp vai trò thu nhỏ của vi điện tử (micro-electronics) mà silicon đang ở địa vị độc tôn.

Một đặc tính khác của ống nano là sự phát xạ trường (field emission). Khi điện thế được áp đặt vào một đầu của ống nano, đầu kia sẽ liên tục phát ra electron [11]. Đã có nhiều vật liệu hoặc trang cụ (thí dụ: ống tia âm cực, cathode ray tube) có đặc tính phát xạ trường nhưng ống nano có thể vận hành ở điện thế thấp, phát xạ trong một thời gian dài mà không bị tổn hại. Áp dụng trực tiếp của phát xạ trường là màn hình tivi và vi tính. Đây là một công nghệ mang lại hàng tỷ Mỹ kim mỗi năm. Màn hình mỏng tinh thể lỏng đang thay thế dần các màn hình ống

11. P. G. Collins and P. Avouris, "Nanotubes for electronics", Scientific American, December 2000, 62.

tia âm cực nặng nề, kềnh càng. Ống nano có thể làm màn hình mỏng hơn nữa, rõ nét và dùng điện 10 lần ít hơn. Đặc tính phát xạ trường của ống nano cho thấy khả năng thay thế màn hình tinh thể lỏng trong một tương lai gần mặc dù màn hình này hiện rất thông dụng và đang được ưa chuộng. Tập đoàn Samsung (Hàn Quốc) tích cực thương mãi hóa màn hình ống nano.

Ngoài ra, ống nano còn cho nhiều áp dụng khác chẳng hạn dùng trong bộ cảm ứng để phát hiện ánh sáng, nhiệt, sóng điện từ hoặc những hóa chất độc hại với độ nhạy rất cao. Ống nano tự thân hoặc kết hợp với polymer dẫn điện để biến chế thành cơ bắp nhân tạo (Chương 7). Cơ bắp nhân tạo là một mô phỏng của cơ bắp sinh vật biến đổi điện năng thành cơ năng; khi có một dòng điện chạy qua, cơ bắp sẽ cho một tác lực. Cơ bắp nhân tạo là một trong những bộ phận quan trọng tạo thành con robot hoặc hệ thống cơ điện vi mô (micro electromechanical system, MEMS). Nhóm nghiên cứu của giáo sư Gordon Wallace và Geoff Spinks (University of Wollongong, Úc) có những thành quả nổi bật trong lĩnh vực này. Ống nano cũng có mặt trong sinh học. Một báo cáo khoa học mới đây cho biết tế bào xương rất tương thích (compatible) với ống nano [12]. Ống nano được sử dụng như giàn giáo (scaf-

12.L. P. Zanello, B. Zhao, H. Hu, R. C. Haddon, Nano Lett., 6 (2006) 562.

fold) để các tế bào xương tăng trưởng và phát triển. Đây là kết quả rất quan trọng có thể triển khai để cách mạng hóa việc ghép và trị liệu xương.

5.4 Lời kết

Trong lĩnh vực áp dụng, ống nano hơn hẳn người anh cả fullerene. Khi những nhà khoa học cùng với các doanh nhân loay hoay tìm kiếm một hướng đi thực dụng cho C60 thì bỗng nhiên thấy kho tàng ống nano hiện ra trước mắt. Quả bóng đá C60 đã đem lại giải Nobel cho Kroto, Curl và Smalley, nhưng ống nano đang đem đến cho con người nhiều ứng dụng thực tiễn và một cuộc cách mạng khoa học chưa từng có bao trùm tất cả mọi hoạt động kinh tế xã hội mà ở thời điểm phát hiện Sumio Iijima có thể chưa hình dung hết. Sự khám phá fullerene và ống nano carbon đang làm thay đổi toàn diện bộ mặt phát triển khoa học và công nghệ của thế kỷ 21. Cơ tính, điện tính, sự truyền nhiệt và tính dẫn điện đặc biệt của ống nano đưa đến hàng trăm đặc tính hữu dụng khác nhau đã kích thích vô số nghiên cứu cơ bản đa ngành cũng như những nghiên cứu ứng dụng từ Vật liệu học đến Điện tử học, từ Vật lý đến Y học.

Những kết quả nghiên cứu đã cho thấy ống nano đang trở thành một bộ phận cấu thành chủ yếu cho các

dụng cụ điện tử tương lai. Sự hiện diện của ống nano trong các áp dụng điện tử học đã làm các nhà thiết kế vi mạch phải suy nghĩ lại cơ cấu vận hành của các công cụ máy móc dựa trên silicon chip. Liệu ống nano sẽ bổ sung cho silicon trong tương lai hay thời đại silicon sẽ chấm dứt để nhường bước cho thời đại ống nano? Dù ở kịch bản nào, những linh kiện điện tử sẽ phải thu nhỏ đến thang phân tử. Phương pháp "từ trên xuống" sẽ được thay thế bằng phương pháp "từ dưới lên". Chúng ta sẽ thấy transistor phân tử (molecular transistor), diode phân tử, tụ điện phân tử v.v... Thời đại phân tử điện tử học (molecular electronics) sẽ xuất hiện với những định luật mới dựa trên cơ học lượng tử và một loạt dụng cụ điện tử thu nhỏ ở kích thước nano. Chúng ta đang vươn tới nền công nghệ nano. Liệu lúc đó ống nano có là một vật liệu chủ yếu như silicon trong ngành vi điện tử hiện tại? Chúng ta hãy chờ xem.

6

Vật liệu phức hợp: Composite và nanocomposite

Chuyện nở như pháo rang
Chuyện dai như chão rách
Đổ cả bốn chân giường
Xiêu cả một bức vách

("Tết tặng cô đầu", Tú Xương)

6.1 Dẫn nhập

Độ dai, gãy đổ, xiêu vẹo xem như một cuộc vui "phong nguyệt tình hoài" thâu đêm suốt sáng trong những vần thơ của Tú Xương, nhưng lại là mối quan tâm hàng đầu của những nhà thiết kế composite cho cấu trúc của các công trình xây dựng. Từ khi các loại sợi gia cố cao cấp (advanced reinforcing fibres) xuất hiện, hơn nửa thế kỷ nay những áp dụng của composite cao cấp đã lặng lẽ đi vào và tham gia trong cuộc sống đời thường không ai hay biết. Những áp dụng này càng ngày càng lan rộng để

thay thế những vật liệu cổ điển như kim loại, sành gốm (ceramic) trong đó độ dai, độ cứng, độ bền được thiết kế bằng hay tốt hơn nhưng được chế tạo ít tốn kém và nhẹ hơn. Composite được dịch ra tiếng Hán Việt là "vật liệu phức hợp" (từ tiếng Nhật: fukugo zairyo) là hỗn hợp của ít nhất hai vật liệu khác nhau bổ sung cho nhau. Trong hai vật liệu này, vật liệu thứ nhất là chất nền (matrix) và vật liệu thứ hai là chất gia cố. Một trong vật liệu composite xây cất thường thấy là bê tông cốt sắt trong đó xi măng là chất nền và sắt là vật liệu gia cố. Thiên nhiên cũng đã tạo ra những cấu trúc composite mà gỗ là một thí dụ tiêu biểu. Gỗ là hỗn hợp của sợi cellulose trong chất nhựa lignin. Xương động vật là một biểu hiện khác của composite thiên nhiên giống như bê tông cốt sắt. Các khoáng chất (phần lớn là calcium và phosphorus) trong xương giống như xi măng và những giàn giáo protein (collagen) như cốt sắt. Khoáng chất làm xương cứng và giàn giáo protein cho độ bền dai và gia tăng tính đàn hồi.

6.2 Các loại sợi gia cố

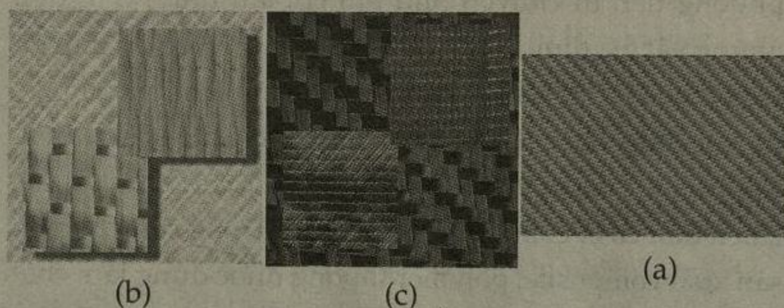
Ứng dụng composite thật ra đã có từ thời kỳ mông muội của nhân loại khi con người biết di dời chỗ ở từ hang đá để xây dựng nhà riêng, biết săn bắn và biết đánh nhau! Người cổ Ai Cập biết dùng rơm rạ trộn với bùn làm gạch xây nhà. Các loại cung nỏ được làm bằng gỗ với

những lớp sừng, gân động vật dán lên để làm tăng sức bật. Ngày hôm nay, composite hiện diện từ những kiến trúc xây dựng to lớn như cầu đường, nhà cao tầng, những phương tiện di chuyển như phi cơ, tàu thủy, ô tô đến những vật gia dụng bình thường. Những chiếc du thuyền hiện đại lả lơi trên sóng nước có thân tàu làm từ composite sợi thủy tinh và cột buồm là composite sợi carbon. Cánh của các máy bay hạng nhẹ và thậm chí của các chiến đấu cơ là composite sợi carbon. Trong công nghiệp sản xuất composite, polymer thường được dùng làm chất nền, sợi carbon, sợi thủy tinh (glass fibre) và sợi Kevlar (Hình 6.1) là ba loại sợi gia cố thông dụng dùng để tăng cơ tính của composite mà tiêu biểu là độ cứng (stiffness), độ bền (strength), và độ dai (toughness) [1]. Composite thay thế kim loại trong các áp dụng cổ điển mà cũng là vật liệu chính yếu trong nhiều áp dụng mới khiến cho số lượng tiêu thụ toàn cầu của các sợi gia cố (phần lớn là sợi carbon, thủy tinh và Kevlar) gia tăng nhanh chóng từ

---

1. Độ cứng (stiffness, Young's modulus), độ bền (strength) và độ dai (toughness) là những lượng cơ tính có ý nghĩa vật lý hoàn toàn khác nhau. Hãy tưởng tượng khi ta kéo một cái lò xo với một lực F, lò xo sẽ giãn ra một đoạn x (F = kx; k là hằng số biểu thị độ cứng). Lò xo càng ít giãn chừng nào thì độ cứng lò xo càng cao chừng đó (k to). Độ bền được đánh giá bằng lực kéo cho đến khi vật thể bị đứt (hoặc nứt) hoặc hủy hoại. Độ dai được đánh giá bằng năng lượng được áp đặt cho đến khi vật thể bị nứt hoặc hủy hoại. Nó là tổng hợp của độ bền và độ giãn (elongation). Nói một cách khác, độ dai tỉ lệ thuận với độ bền và độ giãn của một vật thể. Đối nghĩa với độ dai là độ giòn (brittleness). Thí dụ, thủy tinh và thép có độ cứng rất cao, nhưng thủy tinh dễ bể (ít bền, low strength) và giòn (low toughness) hơn thép.

140.000 tấn/năm đến 180.000 tấn/năm trong vài năm tới với tổng giá trị là 1,2 tỷ đô-la.



Hình 6.1: Các loại sợi được đan vào nhau thành những phiến vải (a) sợi thủy tinh, (b) sợi carbon và (c) Kevlar.

Ba loại sợi có những cơ tính khác nhau nhưng loại nào cũng có tỷ trọng nhẹ hơn thép (Bảng 1). Sự chọn lựa các loại sợi và chất nền để thiết kế composite tùy vào nhu cầu và ứng dụng khác nhau. Tuy nhiên trong bất cứ trường hợp nào, độ cứng vẫn là yếu tố đầu tiên được đặt ra trong việc quyết định cơ tính của sản phẩm. Độ cứng là một lượng vĩ mô (macroscopic quantity) nhưng có liên hệ trực tiếp đến lực nối kết giữa các nguyên tử (interatomic forces). Lực nối kết càng bền chắc thì độ cứng càng cao. Độ cứng chi phối một cách trực tiếp hay gián tiếp những cơ tính khác, chẳng hạn như độ bền, độ dai. Nối nguyên tử (atomic bond) trong kim loại và ceramic phần lớn là

những nối cộng hóa trị (covalent bond). Đây là loại nối có lực nối kết cao nhất so với các nối khác như nối ion, nối hydrogen và nối van der Waals. Mặt khác, các nối nguyên tử trong polymer là hỗn hợp của nối cộng hóa trị và những nối yếu hơn như nối ion, hydrogen và van der Waals. Kim loại và ceramic cứng hơn các vật liệu polymer vài trăm lần là một kết quả hiển nhiên và cũng là những kinh nghiệm bình thường trong sinh hoạt hàng ngày.

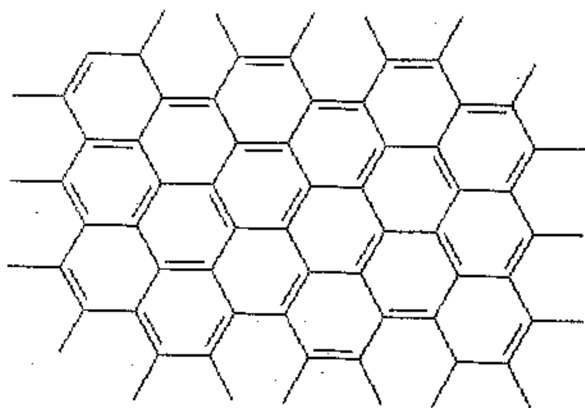
Bảng 1: Cơ tính và tỷ trọng của các loại sợi.

	Độ cứng (GPa)*	Độ bền (GPa)*	Độ giãn (%)**	Tỷ trọng (kg/m³)
Thép	203	0,6 - 2	-	7.800
Nhôm	75	0,075	1,0	2.600
Sợi carbon (HS)	240	6,4	1,8	1.800
Sợi carbon (HM)	310	3,5	-	1.900
Sợi carbon (UHS)	825	-	-	1.900
Sợi aramid (Kevlar)	180	3,5	3,0	1.500
Sợi thủy tinh (loại E)	76	3,5	4,7	2.900
Sợi thủy tinh (loại S)	96	4,8	-	2.900
Ống nano carbon	650-1.000	150 - 180	-	1.800

* GPa: giga (G) pascal (Pa), 1 GPa = 10^9 Pa. Pa là lực trên một đơn vị diện tích.

** Độ giãn cho đến khi bị đứt.

Sợi carbon có cấu trúc giống than chì hình tổ ong (Hình 6.2). Những cấu trúc tổ ong này được tạo thành bằng những nối cộng hóa trị (những đường thẳng liên tục trong hình) rất bền chắc cũng như trong kim loại và ceramic. Nó cho thấy một độ cứng siêu việt tiềm ẩn trong những sợi carbon. Thật vậy, nhờ vào phương pháp chế tạo sợi carbon được liên tục cải thiện qua nhiều thập niên, độ cứng của loại sợi này được nâng cao từ 200 đến 600 và bây giờ đã đạt đến 825 GPa, cao hơn thép 4 lần nhưng (tỷ trọng) vẫn nhẹ hơn thép 4 lần (Bảng 1). Như vậy, với một trọng lượng tương đương sợi carbon "siêu cứng" này cứng hơn thép 16 lần.



Hình 6.2: Cấu trúc than chì

Sợi thủy tinh là một loại sợi thông dụng nhất cho nhiều ứng dụng trong tất cả các loại sợi vì có sự cân bằng cần thiết giữa cơ tính, hóa tính (không bị nước hoặc dung môi tấn công), điện tính (cách điện tốt), giá cả phải chăng. Composite sợi thủy tinh được dùng cho những vật dụng trong nhà như chậu rửa mặt, bồn tắm cho đến những ứng dụng cao cấp như thân du thuyền, hộp bảo toàn động cơ hỏa tiễn, vại chịu áp suất. Sợi carbon là loại sợi được dùng nhiều thứ hai sau sợi thủy tinh. Giá của sợi carbon rất cao so với sợi thủy tinh. Những năm gần đây nhờ vào nhu cầu và cải tiến trong phương pháp sản xuất, giá được giảm từ 200 đô-la/kg xuống còn 10-15 đô-la/kg. Sợi aramid (poly phenyleneterephthamide) có thương hiệu là Kevlar được phát minh bởi công ty DuPont và đã thương mãi hóa vào đầu thập niên 1960. Trong nhiều ứng dụng, sợi thủy tinh được đan xen với sợi Kevlar hay sợi carbon để làm giảm giá thành và gia tăng tính đàn hồi của composite, vì sợi thủy tinh có độ kéo giãn (elongation) (Bảng 1) lớn hơn sợi carbon và Kevlar; mặt khác, độ cứng vẫn được duy trì từ hai loại sợi này.

Chất nền không những là chất làm các sợi gia cố dính lại với nhau mà còn có tác dụng phân bố lực đồng đều trên toàn bộ composite. Chất nền và sợi phải có sự tương hợp hóa học để tối ưu hóa độ dính giữa chất nền và sợi. Bề mặt sợi thủy tinh thường được xử lý để có những nối

hóa học với chất nền. Trong những ứng dụng bình thường, polyester, vinyl ester, nhựa epoxy là những chất nền thông dụng. Trong những cấu trúc xây dựng đòi hỏi sức chịu lớn, những polymer công nghiệp [2] là những chất nền cần thiết. Để có cơ tính cao các nhà sản xuất dùng nhiều phương pháp để gia tăng hàm lượng sợi. Hàm lượng sợi ở khoảng 50-60 % thể tích của composite là mực tối ưu. Hàm lượng sợi nhiều nhất có thể đạt đến là 70-75 % thể tích nhưng ở con số này chất nền không đủ để tạo ra độ dính (adhesion) cần thiết.

Mặc dù sợi thủy tinh là loại sợi thông dụng nhất nhờ vào giá rẻ, nhiều composite phải dùng sợi carbon vì nhẹ hơn, có độ cứng và độ bền cao hơn (Bảng 1). Sợi Kevlar không có độ cứng cao như sợi carbon (Bảng 1) nhưng có độ chống thủng/va đập (penetration/impact resistance) tuyệt vời. Đây là loại sợi chống đạn (ballistic fibre) dùng cho áo giáp và mũ cối quân đội. Dù có đặc tính siêu việt, Kevlar không phải toàn năng. Vì là loại sợi thuộc họ amid, Kevlar dễ bị phân hủy khi gặp nước hoặc thoái hóa khi tiếp xúc với tia tử ngoại [3]. Trong trường hợp này, chất

---

2. Chẳng hạn như: polycarbonate, polyimide, polyethylene terephthalate (PET), polyetheretherketone (PEEK).

3. G. A. Holmes, K. Rice and C. R. Snyder, J. Mater. Sci., 41 (2006) 4105.

nền phải là loại "ghét nước" và phải có chất phụ gia hấp thụ tia tử ngoại. Đã có những báo cáo về những trường hợp viên đạn vẫn "thản nhiên" xuyên qua những chiếc áo giáp Kevlar cũ bị thoái hóa không được kiểm soát và bảo quản thường xuyên.

6.3 Các áp dụng của composite

Vỏ bánh ô tô là một composite hiện đại tiêu biểu. Sự phát triển của bánh xe ô tô đi song song với sự phát triển của ô tô khi tốc độ, gia tốc, sức kéo, độ an toàn, tiết giảm nhiên liệu là những yêu cầu chính của chiếc ô tô hiện đại. Độ bền, độ dai và độ cứng của lớp cao su bên ngoài của vỏ xe được tăng cường bởi những lớp sợi được ép vào lớp cao su thành một thể thống nhất. Sự tiến hóa của vỏ xe được thấy qua những loại sợi khác nhau dùng trong một thời gian dài gần 50 năm. Các nhà sản xuất dùng sợi cotton, nylon, thủy tinh. Hiện nay, sợi Kevlar và thép được dùng nhiều nhất cho vỏ xe.

Gần đây, kỹ sư trong ngành xây dựng đã đề xướng ra một phương pháp dùng composite sợi carbon để sửa chữa những đoạn xa lộ, cầu bị hư hao. Đại học Monash (Australia) đã dùng sợi carbon gia cố phần bìa của Westgate Bridge, một cây cầu dài nhất trong thành phố Melbourne bắc ngang sông Yarra. So với phương pháp cổ

điển dùng thép, composite sợi carbon tăng độ bền từ 30 đến 80 %. Composite không những duy trì được độ cứng, độ bền của kim loại, nó còn loại trừ được khả năng bị ăn mòn (corrosion) và những sự cố gây ra bởi những đường nứt xuất phát từ những chỗ dùng ốc siết và bù-lon thường thấy ở kim loại. Đặc điểm của những phần tử cấu trúc (structural component) composite là có thể đúc sẵn trong khuôn. Vì vậy, người ta không cần phải lắp ghép từng mảng bộ phận dùng ốc và bù-lon. Những con ốc này là gót chân của người hùng A-sin (Achilles' heel) vì ốc, ăn mòn và rung động là đầu mối của thảm họa. Khi siết một con ốc, người ta vô tình gây sức căng ở vùng quanh con ốc. Nước thấm vào, sự ăn mòn xảy ra, gây ra những vết nứt nhỏ ở những vùng bị căng này. Khi vật thể bị rung động liên tục như ở cánh, đuôi máy bay, ở những cây cầu trong thành phố, hiện tượng "mỏi" (fatigue) [4] trong vật thể sẽ đưa đến sự gãy đổ bất thần do sự liên kết của những vết nứt ngầm nếu không bảo quản và kiểm soát thường xuyên. Tú Xương tuy có hơi cường điệu trong việc cùng một lúc "Đổ cả bốn chân giường" vì

[4] Một thí dụ của hiện tượng mỏi trong vật thể là khi ta bẻ một mảnh kim loại mỏng ra làm đôi. Ta cần phải bẻ qua lại nhiều lần (tương tự như sự rung động), trong những lần bẻ này những vết nứt ngầm xuất hiện nhưng vật thể vẫn còn chịu được sức bẻ cho đến một vài lần cuối thì bất thần mảnh kim loại bị gãy làm đôi.

những chấn động... Nhưng trên phương diện tính toán lý thuyết, vật liệu giống nhau sẽ có cùng tuổi thọ giống nhau nên cơ may đồng loạt "đi đong" trong hiện tượng mệt xem ra cũng không phải là chuyện hiếm.

Trong những cuộc tranh tài thể thao quốc tế, nhất là những kỳ Thế vận hội, người xem không khỏi thắc mắc trước những bứt phá kỷ lục lập ra kỷ lục mới của những vận động viên. Nhưng không có lý do gì con người hiện đại hơn thế hệ cha ông trên phương diện thể lực. Thế hệ nào cũng xuất hiện những Hercules hiện đại vai u thịt bắp giỏi leo trèo rượt đuổi. Những kỷ lục được lập ra phần lớn nhờ vào sự rèn luyện kỹ năng và tiến hóa của dụng cụ cho những bộ môn thể thao dụng cụ. Lấy môn nhảy sào làm thí dụ. Kỷ lục nhảy sào cho Thế vận hội lần thứ nhất (năm 1896) là 3,3 m. Vận động viên đã dùng sào bằng gỗ, bằng tre, bằng nhôm. Kỷ lục tăng dần đến 5 m ở thập niên 1970. Sau đó, cây sào composite ra đời, chiều cao tiếp tục tăng và kỷ lục này bây giờ đã vượt hơn 6 m.

Nhảy sào có thể xem như một thí dụ của động năng (chạy) biến thành thế năng (chiều cao). Nếu vận động viên mang cây sào rất cứng, anh ta chạy để tạo động năng, cắm cây sào vào nền đất và tung người lên vượt rào cản. Với cây sào cứng và nền đất cứng động năng có thể hoàn toàn chuyển thành thế năng một cách hiệu quả. Tuy

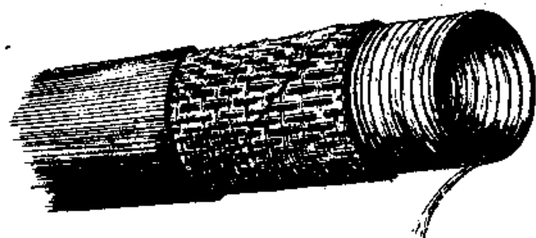
nhiên, để vượt qua chiều cao 6 m, anh ta phải chạy với một vận tốc khoảng 11 m/s (~ 40 km/h) [5]. Việc này bất khả thi cho một người vừa chạy vừa phải mang một cây sào dài.

Composite với các loại sợi gia cố cao cấp đã tạo một bước nhảy vọt về chất lượng của các dụng cụ thể thao và kỷ lục của các vận động viên. Năm 1991, vận động viên người Ukraine lần đầu tiên tạo ra kỷ lục mới vượt độ cao 6,1 m với cây sào composite sợi thủy tinh. Vì con người không thể vừa mang cây sào dài vừa chạy với một tốc độ gần 40 km/h để có thể vượt qua độ cao 6 m, nguyên nhân nào đã giúp vận động viên người Ukraine phá được kỷ lục? Trong quá trình nhảy sào, vận động viên phải mang sào chạy thật nhanh và khi cắm sào vào nền đất anh ta phải vận dụng sức mạnh vai u thịt bắp của mình bẻ cong cây sào để sau khi buông ra sức bật của cây sào sẽ giúp anh tung người lên cao. Năng lượng để nâng cao vận động viên do đó một phần đi từ đôi chân chạy nhanh và một phần từ sức mạnh đôi tay của anh.

---

[5] Dùng những nguyên lý vật lý cơ bản, động năng = $1/2\ mv^2$ và thế năng = mgh. Ở đây m = khối lượng của vận động viên, v = vận tốc chạy, g = gia tốc trọng trường là 9,8 m/s^2 và h = chiều cao. Qua cây sào, động năng được hoàn toàn chuyển thành thế năng để đưa anh vận động viên lên chiều cao h. Ta có, $1/2\ mv^2 = mgh$ hay là v = (2gh)1/2. Nếu h = 6 m thì v = 10,8 m/s. Vận tốc này không tùy thuộc vào sức nặng của vận động viên. Có nghĩa là vận động viên nặng nhẹ khác nhau nhưng muốn tung người lên 6 m thì phải chạy với vận tốc 10,8 m/s (~ 40 km/h).

Từ những phân tích này, nhà thiết kế phải nghĩ ra một vật liệu thích hợp có độ cứng, độ bền, độ dai thích hợp, nhẹ cân và tính đàn hồi tối ưu. Tre và gỗ nhẹ cân nhưng dễ gãy. Nhôm nhẹ cân, độ cứng cao nhưng thiếu tính đàn hồi. Những vật liệu đồng chất (monolithic) không thỏa mãn tất cả yêu cầu của vận động viên. Composite sợi thủy tinh được thiết kế để đáp ứng phần lớn những đòi hỏi này. Sợi thủy tinh có độ giãn (elongation) cao hơn tất cả các loại sợi (Bảng 1). Nhờ vậy cây sào có thể bị bẻ cong và có sức bật tối đa mà không sợ sào gãy và đứt sợi. Hiện nay, người ta có thể thiết kế nhiều loại sào khác nhau với sức nặng, độ cứng và độ bền khác nhau thích ứng cho mỗi vận động viên. Cây sào hiện đại có ba lớp với lớp ngoài cùng là composite sợi carbon/epoxy làm tăng độ cứng và giảm trọng lượng, lớp giữa là composite mạng sợi thủy tinh/epoxy và lớp trong cùng là các vòng sợi thủy tinh (Hình 6.3) [6].



Hình 6.3: Cấu trúc của cây sào nhảy hiện đại [6]

6. F. H. Froes, "Materials for Sports", MRS Bulletin, March 1998, 32.

Cây vợt tennis cũng có một quá trình phát triển tương tự như cây sào nhảy, nhưng có những đòi hỏi quan trọng khác như tính chống rung (vibration damping). Từ vật liệu gỗ nặng nề đến thép hoặc nhôm ở thập niên 1960, 1970 và bây giờ là composite, cây vợt tennis thoát xác như "vượn biến thành người"! Cây vợt composite hiện đại (state-of-the-art) có 84 % sợi carbon và 12 % sợi Kevlar[6]. Sợi carbon được dùng cho độ cứng, độ bền, độ chống rung và để giảm thiểu độ bẻ cong ở đầu vợt và độ vẹo của vợt khi banh chạm ngoài "điểm ngọt" (sweet spot). Kevlar tăng cường đặc tính chống rung. Nếu không có các kỹ sư và nhà khoa học tài ba làm ra vật liệu mới, những vận động viên dù có khoẻ hơn, nhanh nhẹn hơn, thông minh hơn cũng không thể nào tạo ra những cú "serve" thật choáng, biến sức mạnh cơ bắp một cách hiệu quả với vận tốc quả banh có thể vượt tới 230 km/h hoặc nhanh hơn tương đương với vận tốc xe hỏa đầu đạn Shinkansen của Nhật Bản. Vấn đề chống rung không những quan trọng trong kỹ năng chơi banh mà còn ảnh hưởng trực tiếp đến sức khoẻ của vận động viên. Đặc tính chống rung phần lớn đã giải quyết với vật liệu composite nhưng đến nay vẫn chưa đạt được mức yêu cầu. Với đà nghiên cứu các loại vật liệu cao cấp hiện nay, không có gì là ngạc nhiên nếu trong vài năm tới những chiếc vợt tennis êm ái "công nghệ cao" ra đời với cơ cấu chống rung bằng vật liệu thông minh (smart materials). Lúc đó sẽ có kỷ

lục mới và những trận thư hùng ở những kỳ Đại hội "Open" chắn chắn sẽ thêm nhiều pha hào hứng.

Tính chống rung không phải chỉ hạn hẹp ở cây vợt tennis nhỏ bé mà còn có ảnh hưởng đến những công trình to lớn. Sự rung động vật lý tạo ra tiếng ồn, có thể làm suy sụp một cấu trúc, gây ra sự tiêu hao năng lượng không cần thiết. Sự rung động còn quyết định sự sống còn của một chiếc tàu ngầm. Thao tác của tàu ngầm hoàn toàn dựa vào sự im lặng tuyệt đối, đi lại phải "xuất quỉ nhập thần", hành động phải "xuất kỳ bất ý". Tiếc thay, cái chân vịt tàu ngầm lại là đầu mối của sự ồn ào. Tiếng động của một chân vịt thiết kế tồi có thể vang dội trong lòng nước ở một phạm vi có bán kính 200 km. Nó cũng như bài thú tội "ông ơi, con ở bụi này" mà thiết bị sonar của đối phương sẽ phát hiện dễ dàng. Và theo qui luật của chiến tranh "tiên hạ thủ vi cường", phe nào bị phát hiện trước thì phe đó sẽ nhiều cơ may "đi" trước!

Thật ra, chân vịt tàu ngầm đã được nghiên cứu rất kỹ trên phương diện thiết kế hình dạng, vật liệu, thủy động lực học và âm học. Nó được chế tạo bằng hợp kim nickel, nhôm và đồng, có đường kính 6 m, nặng hơn 40 tấn. Thời gian cần để hoàn thành một chân vịt là 12 tháng. Hợp kim này có khả năng chống rung rất hiệu quả nhưng tiếng ồn gây ra bởi sự tác động giữa nước và khối kim loại khổng

lồ nặng 40 tấn vẫn không thể giảm thiểu. Chân vịt composite dùng sợi carbon đang được các nhà khoa học và kỹ sư thiết kế đặc biệt lưu tâm. Đây là một thách thức lớn nhưng cũng có thể là lời giải cho trong việc chống rung giảm tiếng ồn, giảm thời gian sản xuất, giảm tiêu hao nhiên liệu, tăng vận tốc, tăng sự linh hoạt trong thao tác chiến đấu (manoeuvrability).

Trong các ứng dụng của composite ở lĩnh vực hàng không, tập đoàn doanh nghiệp Boeing là người tiên phong đầu tư nhiều nhân lực và tài lực để nghiên cứu và sản xuất máy bay các loại với cấu trúc composite thay nhôm. Máy bay dân dụng sẽ có 20 % composite, các đời sau sẽ tăng đến 50 % và cuối cùng là 100 %. Boeing có thể gia tốc dịch vụ sản xuất máy bay composite nhưng công ty cần thời gian để trấn an dân chúng về sự an toàn của những chiếc máy bay "nhựa" (plastic aircraft), mới thoạt nghe cứ ngỡ như là đồ chơi trẻ con, nhưng thật ra ngoài ưu điểm nhẹ cân bay nhanh, những chiếc máy bay này không rỉ sét, không bị hiện tượng "mỏi" vì cấu trúc không dùng đinh, ốc, bù-lon như đã đề cập bên trên.

So với máy bay dân dụng, việc sử dụng composite trong các chiến đấu cơ, oanh tạc cơ đã được thực thi rất sớm. Máy bay tàng hình B-2 có cấu trúc phần lớn là composite sợi carbon. Ở đây, sợi carbon có hai tác dụng: cơ

tính và tàng hình. Ngoài những cơ tính siêu việt của sợi carbon, khác với sợi thủy tinh và Kevlar sợi này có đặc tính dẫn điện. Độ dẫn điện không cao như kim loại và nhờ vậy có đặc tính tàng hình. Tàng hình là đặc tính hấp thụ những luồng radar truy sát của đối phương làm giảm thiểu cường độ hoặc triệt tiêu độ phản hồi của radar (Chương 4). Nếu độ dẫn điện cao như kim loại, radar sẽ bị phản hồi hoàn toàn. Nếu độ dẫn điện quá thấp hoặc cách điện như vật liệu polymer, sự hấp thụ radar không xảy ra. Độ dẫn điện của sợi carbon nằm trong vùng thích hợp có khả năng hấp thụ radar vi ba (microwave radar) và có thể được điều chỉnh bằng cách thêm vào polymer dẫn điện hoặc muối kiềm Schiff để cực đại hóa hiệu ứng tàng hình. Đây chỉ là sự phỏng đoán của người viết bài này, vì chi tiết cấu tạo của composite trong máy bay tàng hình là một tối mật quốc phòng.

6.4 Nanocomposite

Từ khi tiến sĩ Sumio Iijima (công ty NEC, Nhật Bản) phát hiện ống nano carbon năm 1991 (Chương 5), nghiên cứu về ống nano bùng phát mãnh liệt trên mọi lĩnh vực bao gồm nhiều nghiên cứu cơ bản lẫn ứng dụng. Số bài báo cáo và bằng phát minh tăng theo mức độ lũy thừa, phản ánh tầm quan trọng của vật liệu này. Chỉ riêng trong năm 2005, đã có hơn 4.000 bài báo cáo khoa học và

hơn 1.000 bằng phát minh được công nhận. Vật liệu nanocomposite dùng polymer và ống nano carbon lần đầu tiên được công bố vào năm 1994 [7]. Cho đến ngày hôm nay, tức hơn 13 năm sau, các nhà khoa học đã đi một bước dài trong việc tìm hiểu cơ cấu tác dụng giữa chất nền polymer và ống nano.

Khác với sợi carbon có cấu trúc phẳng hai chiều (Hình 6.2), ống nano là một cấu trúc ba chiều giống như quả mướp rất dài (Hình 5.5) và nhỏ hơn sợi tóc 30.000 lần. Vì vậy, mặc dù cùng là carbon nhưng hai vật liệu có nhiều đặc tính khác nhau. Dùng kính hiển vi lực nguyên tử (atomic force microscopy), người ta đã đo được độ cứng và độ bền của phân tử ống nano. Ống nano có độ cứng (650-1.000 GPa) và độ bền (150-180 GPa) cực kỳ to [10]. Nếu dùng thép làm thí dụ so sánh (Bảng 1), độ cứng ống nano hơn thép 5 lần, độ bền hơn thép 90 lần. Ống nano lại nhẹ hơn thép 4 lần. Như vậy, trên một đơn vị trọng lượng ống nano cứng hơn thép 20 lần và bền hơn thép 360 lần. Quả thật, đây là một vật liệu có cơ tính siêu việt chưa từng thấy trong lịch sử khoa học.

Những cơ tính mang tính chất "thần kỳ" này đã kích thích những người nghiên cứu vật liệu đặt trọng tâm vào việc chế tạo nanocomposite, dùng ống nano để tăng cơ

[7] P. M. Ajayan, O. Stephan, C. Colliex and D. Trauth, Science, 265 (1994) 1212.

tính của chất nền. Khác với composite dùng sợi gia cố với hàm lượng tối đa (50-60 %), ống nano trong nanocomposite chỉ được dùng với hàm lượng tối thiểu ở mức vài phần trăm. Tuy nhiên, trong vòng 13 năm nay kể từ ngày nanocomposite với ống nano được công bố, các nhà nghiên cứu vẫn chưa tạo được độ cứng và độ bền đúng như dự đoán. Nguyên nhân chính là trong quá trình tổng hợp, các ống nano kết tập (aggregation) lại thành từng cụm như những nắm tóc rối nùi. Cơ tính của từng ống rất cao, nhưng khi bị kết tập, cơ tính của những cụm ống nano chỉ bằng 1/10 của từng ống riêng lẻ. Cho đến ngày hôm nay, các nhà nghiên cứu vẫn chưa tìm được phương pháp để kéo từng ống ra khỏi những cụm nhiều rối rắm này. Dùng từ "cụm" thì ngỡ là to, nhưng trên thực tế những "cụm" này chỉ to bằng hạt cát nên quá trình gỡ rối là những thao tác phải thực hiện ở thứ nguyên micromét (10^{-6} m) và nanomét (10^{-9} m). Dù không hoàn toàn thành công trong việc phân tán cụm ống nano thành những ống riêng lẻ, vài phần trăm ống nano trong chất nền polymer cũng đủ để gia tăng cơ tính polymer 2-3 lần lớn hơn [8] (nếu được gỡ rối một cách hiệu quả thành những ống riêng lẻ thì độ gia tăng được dự đoán là 20-30 lần).

[8] M. Moniruzzaman and K. I. Winey, Macromolecules, 39 (2006) 5194.

Các nhà khoa học vẫn không chùn bước trước những thử thách của thiên nhiên. Chưa gỡ rối được thì kéo dài thành sợi. Nhóm nghiên cứu của giáo sư Baughman (University of Texas, Mỹ) đã thành công trong việc xe hàng trăm thước sợi ống nano từ một dung dịch keo [9]. Sợi ống nano có cơ tính tương đương với sợi tơ nhện – được xem là một loại sợi thiên nhiên có độ bền cao nhất, và hơn sợi Kevlar về độ bền và độ dai. Công trình của nhóm Baughman mang tính chất đột phá trong nghiên cứu cơ bản, nó chứng tỏ khả năng xe sợi ống nano với cơ tính rất cao là một việc khả thi. Về mặt kỹ thuật, quá trình phải đi qua dung dịch keo, sợi được hình thành là một composite giữa chất keo này và ống nano. Việc áp dụng loại sợi này vào thực tế vẫn còn phải chờ đợi một khoảng thời gian 10 đến 15 năm vì giá cả còn quá cao và chất keo bị tan trong nước là một chướng ngại cần phải khắc phục.

6.5 Những tiềm năng cho tương lai

Nhìn lại trong nửa thế kỷ qua, composite với các loại sợi gia cố cao cấp đã cống hiến con người những sản phẩm và công trình kỳ vĩ. Nhu cầu của sự phát triển xã

9. A. B. Dalton, S. Collins, E. Muòoz, J. M. Razal, V. H. Ebron, J. P. Ferraris, J. N. Coleman, B. G. Kim and R. H. Baughman, Nature, 423 (2003) 703.

hội, nhu cầu của cuộc sống đời thường, nhu cầu lợi nhuận của kinh tế thị trường cũng như thử thách trong khoa học và sự cạnh tranh trên thương trường đã và đang là những động lực cải tiến kỹ thuật không ngừng nghỉ để tạo những vật liệu càng hoàn thiện, sản phẩm càng đa dạng và giá thành càng hạ. Sự xuất hiện của ống nano là một cách mạng trong vật liệu học. Mặc dù nanocomposite dùng ống nano vẫn còn ở giai đoạn phòng thí nghiệm, những công trình nghiên cứu ống nano từ năm 1991 đã chỉ ra trong một tương lai gần khả năng tạo những composite nhẹ cân, siêu cứng, siêu bền vượt lên những composite đang sử dụng hiện tại.

Trong một tương lai xa hơn của nửa thế kỷ sắp tới, sự phát triển của composite sẽ đi về đâu là một câu hỏi có nhiều biến số, nhưng hai biến số chính là sự thúc đẩy của thương trường và tính sáng tạo của các nhà vật liệu học. Trong lịch sử phát triển khoa học kỹ thuật, con người ở thời đại nào cũng nhìn Mẹ thiên nhiên như là một nguồn cảm hứng cho sự sáng tạo. Con người đã nhìn chim muông để chế tạo ra những chiếc máy bay khổng lồ và phi thuyền bay vào vũ trụ; nhìn kình ngư để làm ra chiếc tàu ngầm âm thầm vượt lòng đại dương. Những nhà khoa học vẫn tiếp tục theo bước đi của các bậc tiền bối quan sát và mô phỏng những sản phẩm của tạo hóa, cấu trúc của thiên nhiên và hành xử của các loài sinh vật.

Nhưng ở thế kỷ 21, các nhà nghiên cứu không mô phỏng thiên nhiên chỉ từ cái nhìn phiến diện mà sẽ bắt chước cơ chế vận hành của sinh vật, thực vật ở thang phân tử – đơn vị tận cùng của cấu trúc vật liệu.

Quan sát những chú thạch sùng "chặc chặc" suốt đêm sẽ làm ta suy nghĩ tại sao các chú đi lộn đầu thoải mái trên trần nhà làm đủ mọi chuyện thế tục trên đời như săn mồi, rượt bắt, cắn nhau, bài tiết, làm tình, sinh đẻ mà ít bao giờ rớt xuống đất. Quan sát kỹ hơn một chút, khi các chú đi hai chân một bên đưa lên, hai chân kia dính vào trần và liên tục thay nhau như thế. Mô phỏng động tác này ta có thể tạo một cấu trúc composite thông minh (smart composite structures) tương tự như các ngón chân của chú thạch sùng lúc dính lúc không mà không cần sử dụng đến chất keo.

Một thí dụ khác về vật liệu thiên nhiên là vỏ bào ngư. Vỏ có cơ tính rất cao và đương nhiên không bị nước làm phân hủy như sợi Kevlar. Mô phỏng cấu trúc của vỏ bào ngư sẽ cho ta một vật liệu làm áo giáp "tối thượng" chống đạn lý tưởng, hơn hẳn sợi Kevlar. Nhìn những sinh vật dưới biển như cá heo, cá mập, các động vật này chỉ cần vẫy nhẹ là có thể bắn như lao trong nước. Người ta quan sát da của các loài cá này thì thấy có những đường vân đặc biệt. Cấu tạo da là một hệ thống composite sinh học có đàn tính (elasticity) biến chuyển theo áp suất của nước.

Hai yếu tố này làm giảm thiểu độ kéo (drag) của nước khi di động nên cá bơi nhanh. Làm sao ta có thể mô phỏng lớp da này để tạo ra những lớp sơn hay composite cho tàu thủy và tàu ngầm?

Dù phát triển ở hướng nào, như nửa thế kỷ vừa đi qua, ngành composite vẫn tiếp tục thu hút những kiến thức đa ngành bao gồm vật lý, hóa học, sinh học, toán học và tin học. Chỉ e rằng khi vật liệu càng ngày càng bền chắc thì tìm đâu ra nguồn thi hứng để làm nên những câu thơ trào phúng bất hủ "xiêu vách đổ giường"?

7

Vật liệu thông minh: Cơ bắp nhân tạo

Vọi yên lặng cởi áo, xắn quần. Hiền kinh ngạc. Nàng thấy hiện ra một nhà lực sĩ cường tráng, mỹ lệ như một pho tượng cổ Hy Lạp.

("Trống Mái", Khái Hưng)

7.1 Vật liệu biết chuyển động

Sự tiến hóa của loài người song hành với sự khám phá, sử dụng các nguồn năng lượng và cách biến chuyển từ một dạng năng lượng này sang dạng năng lượng khác. Lợi dụng năng lượng của lửa đến năng lượng nguyên tử cho thấy một quá trình dài của con người từ thời mông muội bán khai đến thế kỷ 21. Những bước tiến của khoa học cũng được đánh dấu bằng những dụng cụ hay thiết bị được thiết kế để biến đổi các dạng năng lượng với một hiệu suất không ngừng được nâng cao. Pin là một dụng cụ biến hóa năng thành điện năng, pin mặt trời biến năng

lượng sóng điện từ thành điện năng, máy nổ hay động cơ hơi nước biến hóa năng trong nhiên liệu hay hơi nước thành cơ năng. Từ một đầu máy chạy bằng hơi nước ở thế kỷ thứ 18 đến xe hỏa đầu đạn Shinkansen của Nhật Bản phá kỷ lục với tốc độ 250 km/h vào năm 1964, là một thí dụ nói lên sự thành công của con người, lúc tiệm tiến lúc nhảy vọt, trong việc nâng cao hiệu suất hoán chuyển các dạng năng lượng.

Cơ thể con người và các sinh vật khác kể cả thực vật là những cỗ máy thiên nhiên biến hoán năng lượng cực kỳ hiệu quả. Trong cơ thể con người, sự chuyển hóa sinh học (metabolism) biến thức ăn thành nguồn năng lượng để tiêu hao dưới dạng động năng (đi, chạy) và thế năng (nâng một vật lên cao). Các bộ phận của những cỗ máy này là phân tử sinh học được hoàn bị do quá trình tiến hóa trải qua hàng triệu năm. Vì vậy, Mẹ thiên nhiên lúc nào cũng là nguồn sáng tạo của loài người. Các nhà khoa học không ngừng mô phỏng phân tử sinh học để tổng hợp phân tử nhân tạo biết chuyển biến qua lại các loại năng lượng như hóa năng, điện năng, điện từ năng, nhiệt năng và áp năng.

Cơ bắp nhân tạo (artificial muscles) có tên khoa học là "actuator" được dịch ra tiếng Việt là "cơ cấu hay bộ dẫn động". Actuator được định nghĩa là một dụng cụ có thể

co giãn và tạo ra lực và công khi có một kích động bên ngoài tác dụng. Kích động này có thể là quang, nhiệt hay điện. Phần lớn các actuator được kích thích bằng điện nên đây là một cơ cấu biến điện năng thành cơ năng qua một phản ứng hóa học giống như cơ bắp sinh học. Những áp dụng trực tiếp của actuator là để đáp ứng những nhu cầu chuyển động, chẳng hạn như tay chân giả, robot, hệ thống điện cơ vi mô (microelectromechanical system, MEMS), những trang cụ (device) mô phỏng sinh vật như chim, cá, côn trùng. Từ định nghĩa của actuator, ta thấy máy nổ hay động cơ mô tô điện cũng là một loại actuator. Tuy nhiên, những cơ cấu này quá cồng kềnh cho những áp dụng dẫn động vừa được nêu trên.

Một trong những vật liệu có giá trị thực tiễn trong các áp dụng dẫn động có lẽ là oxide của hợp kim chì (Pb), zirconium (Zr) va titanium (Ti) gọi tắt là gốm (ceramic) PZT. PZT là một vật liệu có tính áp điện (piezoelectricity). Tính áp điện là đặc tính phát sinh ra một điện áp (dòng điện) của một số vật liệu khi có một tác động cơ học như kéo, đè, nén làm biến đổi kích thước vật đó. Ngược lại, khi có một điện áp (dòng điện) đặt vào thì vật liệu đó sẽ biến đổi kích thước và đây là áp dụng actuator của PZT. Độ thay đổi kích thước của PZT rất nhỏ (tối đa 0,1 %) nhưng cực kỳ chính xác tùy theo điện áp đặt vào. Các máy ảnh kỹ thuật số hiện đại có kỹ năng điều chỉnh tiêu

điểm tự động (autofocus). Ở đây, PZT có một tác dụng rất lớn. PZT actuator được nối với ống kính. Trước khi chụp, máy ảnh sẽ phát ra siêu âm hay tia hồng ngoại đến vật thể được chụp. Siêu âm hay tia hồng ngoại sẽ phản hồi tạo ra một điện áp tương ứng với cự ly và điện áp này sẽ làm thay đổi kích thước của PZT làm di động tiêu điểm ống kính trùng lên vật thể.

Độ co giãn tùy theo điện áp của PZT là một lợi điểm cho dụng cụ cần độ chính xác cao, nhưng lại quá nhỏ (0,1 %) cho các tác dụng cơ bắp. Sự xuất hiện của actuator dùng vật liệu "thông minh" hữu cơ bao gồm polymer có hoạt tính điện hóa (electroactive polymer) và ống than nano (carbon nanotube) với năng suất dẫn động tương đương hay trội hơn cơ bắp sinh học, tạo ra một cơ hội để sản xuất actuator cho các dụng cụ điện học, quang học, y khoa và robot tự động hóa. Nhưng có thật là con người đã hoàn toàn mô phỏng được Mẹ thiên nhiên và cơ bắp nhân tạo đã có thể thay thế người anh em sinh học? Để biết câu trả lời, chúng ta hãy đọc những dòng kế tiếp.

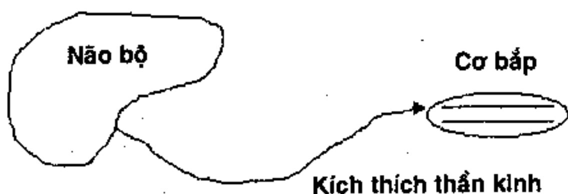
7.2 Cơ bắp sinh học

Cơ bắp sinh học của mọi sinh linh trên quả đất này là một trang cụ (device) thiên nhiên tuyệt vời có lịch sử tiến hóa hàng triệu năm. Trên quan điểm mỹ học, người hùng

cơ bắp lúc nào cũng là một biểu hiện nam tính tràn đầy sinh lực được phái tóc dài bất luận già trẻ, sang hèn, muôn đời chiêm ngưỡng và yêu thích! Trong quyển tiểu thuyết "Trống Mái" của nhà văn Khái Hưng, cô "tiểu thơ" Hiền của đất Hà thành văn vật dường như chưa bao giờ có cơ hội thấy được những pho tượng cổ trần trụi Hy Lạp, nên nàng kinh ngạc bàng hoàng khi trực diện trước dáng hình lực lưỡng với những bắp thịt cuồn cuộn như những "quả lựu rám nắng" của Vọi, một chàng ngư dân đẹp trai nhưng chất phác của bãi biển Sầm Sơn. Trên quan điểm khoa học, cơ bắp sinh học cũng là một vật liệu không kém phần hấp dẫn vì nó có thể vận hành ở một mức tối ưu trong việc chuyển hoán hóa năng thành cơ năng và nhiệt nhưng vẫn tuân thủ theo những định luật của nhiệt động học.

Sự co giãn và tạo ra lực của cơ bắp thiên nhiên hoàn toàn được điều khiển bởi những xung điện (electric pulse) phát xuất từ não qua hệ thống thần kinh. Xung điện là một tác nhân tạo ra những phản ứng hóa học trong môi trường nước chứa các loại ion của cơ bắp gây ra sự co giãn. Sự co giãn làm thay đổi thể tích cơ bắp từ đó sinh ra những tác động cơ học (Hình 7.1). Các quyển sách sinh học cơ bản đều mô tả một thí nghiệm cổ điển là kích thích sự co giãn của chân ếch bằng xung điện. Khi cho xung điện vào, chân co lại, tắt dòng điện chân lại giãn ra.

Khi rút hết nước từ chân, thí nghiệm cho thấy sự co giãn không xảy ra. Điều này chứng tỏ xung điện chỉ có hiệu quả trong môi trường nước, nơi mà những luồng ion (ion flux) có thể luân lưu trao đổi để tạo ra lực và công (work). Cơ bắp sinh học tạo ra lực và công trên căn bản thay đổi thể tích là một hệ quả trực tiếp của phản ứng hóa học trao đổi ion nhờ điện trong một môi trường ở một nhiệt độ nhất định. Đây là loại actuator điện-hóa-cơ (electrochemomechanical actuator).



Hình 7.1: Kích thích từ não qua hệ thống thần kinh gây nên sự di chuyển của nước và ion, phản ứng hóa học và sự thay đổi thể tích của cơ bắp.

Bảng 1 cho biết những đặc tính của cơ bắp sinh học. Một so sánh thú vị là độ biến dạng (co giãn) của cơ bắp sinh học có thể lớn hơn 40 % trong khi PZT chỉ có 0,1 %. Theo Bảng 1, khi co giãn cơ bắp sẽ cho một lực 0,35 MPa, tương đương lực kéo một vật nặng 3,5 kg nếu cơ bắp có tiết diện 1 cm^2. Khi có xung điện, cơ bắp co lại 50 % trong thời gian là 0,1 giây (Bảng 1). Những đặc tính này trở

thành một tiêu chí mà tất cả mọi vật liệu được thiết kế để có đặc tính bằng hoặc vượt hơn cho các ứng dụng. Vật liệu có mật độ công và công suất cao sẽ rất có lợi trong những áp dụng đòi hỏi sự nhẹ cân và một không gian nhỏ hẹp như robot, dụng cụ y khoa cấy vào người, máy ảnh, điện thoại di động, hệ thống điện cơ vi mô (MEMS).

Bảng 1: Những đặc tính của cơ bắp sinh học [1]

Đặc tính	*Lượng tiêu biểu*	*Lượng tối đa*
Độ biến dạng (strain) (%)[a]	20	> 40
Ứng suất (stress) (MPa)[b]	0,1	0,35
Mật độ công (work density) (kJ/m³)[c]	8	-
Tỷ trọng (kg/m³)	1037	-
Tốc độ biến dạng (%/s)[d]	-	500
Mật độ công suất (power density) (W/kg)[e]	50	200
Năng suất (%)[f]	-	40
Số lần co giãn[g]	-	109
Môđun (modulus) (MPa)[h]	10 - 60	-

[a] Độ co giãn. Cơ bắp có chiều dài nguyên thủy là l_o, co hoặc và giãn đến độ dài l. Độ biến dạng (%) = $[(l - l_o) \times 100]/l_o$.

[b] Khi co, cơ bắp sẽ tạo ra lực F. Cơ bắp có tiết diện A. Ứng suất (Pa) = F/A. Đơn vị Pa (Pascal) = Newton/m², MPa = MegaPascal = 10^6 Pa.

1- J. D. W. Madden et al, IEEE J. Oceanic Eng., 29 (2004) 706.

[c] Công được tạo ra bởi 1 m^3 cơ bắp.

[d] Tốc độ co giãn của cơ bắp.

[e] Công suất được tạo ra bởi 1 kg cơ bắp.

[f] Tỷ suất giữa năng lượng cho ra và năng lượng nạp vào.

[g] Cũng là tuổi thọ.

[h] Môđun = Ứng suất/Độ biến dạng. Độ cứng vật liệu.

Máy nổ dùng nhiên liệu biến hóa năng qua các phản ứng hóa học tạo ra sự co giãn thể tích trong lòng piston để tạo ra lực và công. Tuy nhiên, mặc dù có một điểm chung là co giãn thể tích, máy nổ không thể xem là cơ bắp vì cơ chế tạo ra lực và công của hai cơ cấu này hoàn toàn khác nhau. Cơ chế máy nổ tuân theo chu trình Carnot. Để tạo ra cơ năng, máy nổ phải ở hai môi trường có hai nhiệt độ khác theo đúng định luật thứ hai của nhiệt động học. Trong máy xe hơi hay xe gắn máy, lúc nào cũng có thiết bị để làm nguội máy bằng nước hay không khí. Cơ bắp tạo ra công từ quá trình trao đổi ion trong một dung dịch ở một nhiệt độ nhất định. Vì vậy, nhiệt độ môi trường là sự khác nhau giữa máy nổ và cơ bắp.

7.3 Polymer dẫn điện

Polymer dẫn điện có hoạt tính điện hóa. Để tạo ra cơ bắp nhân tạo mô phỏng theo cơ bắp sinh học dựa trên một dòng điện gây ra sự trao đổi ion, ta thấy ngay rằng điện hóa là một phương pháp hữu hiệu để đạt được mục tiêu này. Năm 1996, giáo sư Ray Baughman (University of Texas, Mỹ) đã quan sát được cơ chế dẫn động của phim polypyrrole (PPy) trong một bình điện giải. Một trong hai điện cực của bình là phim PPy[2]. Ông lợi dụng sự "hợp ly" xảy ra giữa mạch polymer dẫn điện và dopant, hay là quá trình doping/dedoping, để gây ra sự biến đổi thể tích và hình dạng của polymer. Quá trình doping/dedoping quen thuộc đã được đề cập trong Chương 2 và Chương 4,

......MMMMMMMMMMM..... (dạng 1) + A

doping ⇅ dedoping

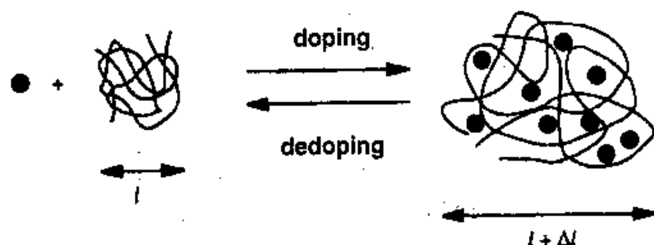
$...MMM^{+}A^{-}MMMM^{+}A^{-}MMMM^{+}A^{-}MMM....$ (dạng 2)

Khi doping, polymer (...MMMMM...) kết hợp với dopant (A), polymer giãn ra tăng thể tích (dạng 2). Khi dòng điện đổi chiều, dedoping xảy dopant rời khỏi mạch,

---

[2] R. H. Baughman, Synth. Met., 78 (1996) 339.

polymer co lại giảm thể tích (dạng 1) (Hình 7.2). Sự thay đổi thể tích của PPy gây ra bởi kích thích điện và chiều dòng điện cho ra hiện tượng tương tự như cơ bắp sinh học. Cũng như cơ bắp sinh học, actuator của polymer dẫn điện cần phải tiếp xúc với dung dịch chứa ion thích hợp và nhờ dòng điện để có những luồng ion di chuyển ra vào giữa vật liệu và dung dịch tạo ra sự thay đổi thể tích của vật liệu và từ đó sinh ra lực và công.



Hình 7.2: Doping/dedoping gây ra sự thay đổi thể tích của polymer. Ký hiệu (•) là ion trong dung dịch điện giải.

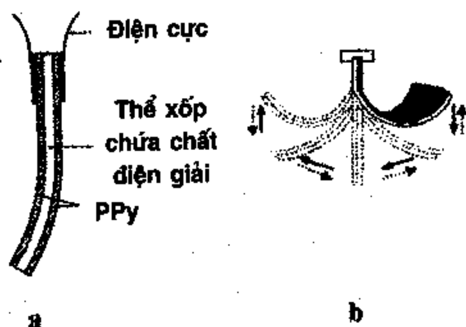
Polyaniline (PAn), polythiophene (PT) và các polymer dẫn xuất của PT đều cho sự co giãn tương tự như PPy. Sự "hợp ly" giữa polymer và dopant thật ra phức tạp hơn công thức và Hình 7.2 mô tả. Dopant có thể rủ rê lôi kéo các phân tử dung môi đi ra đi vào môi trường polymer tạo ra sự co giãn rất lớn nhưng tốc độ co giãn rất chậm. Sự khuếch tán ra vào của dopant/phân tử dung môi giữa

dung dịch điện giải và polymer cần nhiều thời gian. Ngoài ra, ảnh hưởng của điện tích, độ lớn của dopant và ion của chất điện giải lên sự co giãn và công là một đề tài nghiên cứu nhiều thử thách nhằm tối ưu hóa năng suất cơ học của loại actuator này.

Độ biến dạng tiêu biểu của polymer dẫn điện trong khoảng 2-10 %. Gần đây, nhóm nghiên cứu của giáo sư Keiichi Kaneto (Kyushu Institute of Technology, Nhật Bản) đã thiết kế PPy với một dopant đặc biệt có thể co giãn đến 40 %, đạt đến mức của cơ bắp sinh học. Tuy nhiên, để có mức co giãn này, ta cần một thời gian gần 8 tiếng đồng hồ, rất chậm so với cơ bắp sinh học là 0,1 giây để đạt một độ co giãn tương đương! Sau đó, nhóm Kaneto tiếp tục cải thiện và đạt được độ co giãn 20 % với tốc độ 4 %/s (nghĩa là chỉ cần 5 giây để co lại 20 %). Kết quả này đầy ấn tượng. Actuator dùng polymer dẫn điện là có mật độ công (work density) khá cao, 140 kJ/m^3 (cơ bắp sinh học là 8 kJ/m^3) và có điện áp thao tác rất thấp trong khoảng 2 V.

Để tránh sự cồng kềnh của một bình điện giải, tiến sĩ Dezhi Zhou và nghiên cứu sinh Yanzhe Wu (University of Wollongong, Australia) đã chế tạo ra một actuator "kép" được mô tả trong Hình 7.3. Phim PPy được phủ lên một thể xốp chứa chất điện giải với một ion (dopant)

thích hợp, tất cả chỉ có độ dày khoảng 100 μm. Thật ra, đây là một bình điện giải cực mỏng với hai điện cực là phim PPy. Khi cho một dòng điện chạy qua cơ cấu này, theo công thức doping/dedoping, một phim sẽ ở dạng 1 (co lại), phim kia ở dạng 2 (giãn ra). Như vậy, toàn cơ cấu sẽ cong về một phía, giống như con tem bưu điện khi được thấm nước ở mặt keo, mặt này tăng thể tích làm cong con tem. Khi chiều dòng điện đổi ngược thì cơ cấu sẽ cong về phía kia (Hình 7.3). Khi chiều dòng điện thay đổi liên tục, ta sẽ có một actuator chuyển động như chú khuyển vẫy đuôi. Cơ cấu này có thể làm thành vi hay đuôi của một con cá nhân tạo bơi trong nước hay con gián biết bò.



Hình 7.3: (a) Cấu tạo actuator "kép" có độ dày khoảng 100 μm; (b) Actuator bật qua lại khi dòng điện đổi chiều.

Actuator dùng polymer dẫn điện có những nhược điểm do tính nhớt đàn hồi (viscoelasticity) cố hữu của vật liệu polymer. Tính chất này thường thấy ở các vật dụng plastic; chẳng hạn bao plastic bị kéo giãn đến một mức thì sẽ biến dạng vĩnh viễn và mất tính đàn hồi. Một nhược điểm khác là sau một thời gian sử dụng chất điện giải và điện cực polymer bị suy thoái vì những phản ứng điện hóa bất lợi xảy ra.

Hiện nay, actuator dùng polymer dẫn điện vẫn còn là một trang cụ đang được nghiên cứu trong phòng thí nghiệm. Ngoài việc chế tạo các loại robot như cá bơi trong nước hay con gián biết bò mang tính chất hàn lâm, ở thời điểm này (2007), chưa có một thương phẩm nào sử dụng polymer dẫn điện như một actuator. Nhóm của giáo sư Gordon Wallace và Geoff Spinks (University of Wollongong, Australia) có nhiều đề án nghiên cứu nhằm thực dụng hóa actuator polymer dẫn điện, chẳng hạn chế tạo các robot biết bò, biết bơi hay cấy vào ốc tai chữa bệnh khiếm thính (điếc) bẩm sinh. Những chương trình này vẫn còn ở bước đầu. Dù sao, những nghiên cứu cơ bản nhằm tối ưu hóa năng suất dẫn động của các nhóm nghiên cứu trên toàn thế giới cho thấy sự liên hệ mật thiết giữa ba đặc tính: điện tính, cơ tính và hóa tính. Biến đổi một đặc tính sẽ ảnh hưởng đến hai đặc tính còn lại. Có

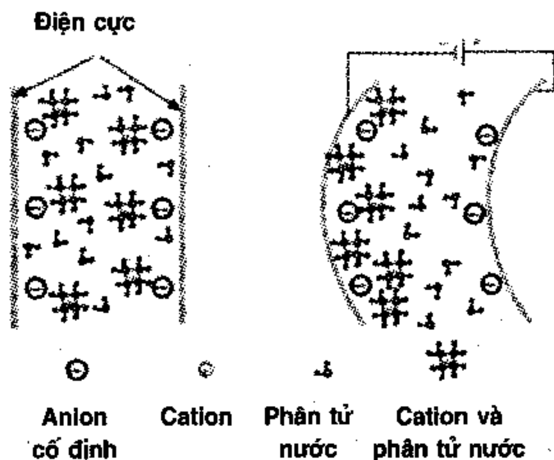
một trường phái cho rằng không cần phải qua sự "hợp ly" với ion, mà nên nhắm vào những polymer mang nối liên hợp có khả năng co giãn ở thang phân tử như cây đàn xếp accordion khi được kích thích bởi dòng điện. Như thế, thao tác dẫn động của polymer sẽ càng giống các sợi cơ bắp sinh học. Hy vọng nền công nghệ nano sẽ trợ giúp cho việc triển khai vật liệu này.

7.4 Con cá robot Nhật Bản

Người Nhật Bản có khái niệm về tự động hóa, yêu chuộng và thiết kế các loại robot rất sớm. Sau khi thua trận ở Thế chiến thứ 2, người Nhật thu nhặt kim loại phế thải để phát triển công nghệ đồ chơi trẻ con, sản xuất xe hỏa, xe hơi, máy bay đồ chơi với động cơ chạy bằng pin tràn ngập thị trường trong những thập niên 50, 60 của thế kỷ trước. Các loại đồ chơi tự động hóa lần đầu tiên xuất hiện mang đến nhiều niềm vui cho trẻ con toàn thế giới (trong đó có cả người viết!). Các trung tiểu xí nghiệp Nhật cũng vực dậy trên đống tro tàn của Thế chiến thứ 2 nhờ số doanh thu từ các phế liệu. Năm 2004, công ty Eamex tại Osaka (Nhật Bản) chế tạo ra con cá "đồ chơi" bơi trong bể nuôi như cá thật. Nhưng công ty Eamex không phải là công ty làm đồ chơi mà là một công ty sản xuất các linh kiện điện tử và actuator. Con cá robot được thiết kế để cho thấy khả năng dẫn động của polymer

được dùng làm actuator cho cá bơi được. Đặc điểm của cá robot này là không động cơ, không bánh răng (gear), không trục truyền động (shaft), thậm chí cũng không có pin. Bộ phận chính của cá là actuator sử dụng polymer có hoạt tính điện hóa (electroactive polymer) đẩy cá đi một cách tự nhiên tự tại.

Vật liệu của actuator này là polymer có mạch chính là polytetrafluoroethylene $(-CF_2^-)_n$ và những nhánh phụ mang gốc sulfonate (SO_3H) hay gốc carboxylate (COOH). Loại mang gốc sulfonate có thương hiệu là Nafion và loại mang gốc carboxylate là Flemion. Đây là những gốc thân nước nên phim ngậm nước dễ dàng. Để dùng làm vật liệu actuator, phim Nafion hoặc Flemion được đặt vào dung dịch muối kim loại, phim hút nước và các cation (ion mang điện tích dương) kim loại (thí dụ: Na^+) sẽ thay thế H^+ cho $SO_3^-Na^+$ hay COO^-Na^+. Cấu trúc này cho Na^+ di động trong môi trường nước, nhưng gốc âm SO_3^- và COO^- bất động vì là một phần của mạng lưới polymer. Hai mặt phim được phủ lên một lớp vàng (Au) hoặc bạch kim (Pt) để làm điện cực (Hình 7.4). Vì là vật liệu polymer chứa ion và được phủ kim loại để làm điện cực, vật liệu này được gọi là composite polymer ion và kim loại (ionic polymer metal composite, IPMC).



Hình 7.4: Khi có điện áp, cation dồn về phía cực âm khiến phim cong về một phía.

Nguyên lý dẫn động của phim rất đơn giản. Khi phim được bắt vào một nguồn điện, các cation (Na^+) đổ dồn về cực âm làm tăng thể tích mặt này và giảm thể tích mặt kia. Phim sẽ bị cong giống như con tem bưu điện đề cập bên trên (Hình 7.4). Khi đổi chiều dòng điện (cực âm thành dương, dương thành âm), phim sẽ cong ngược lại. Các loại phim này là một thể xốp có nhiều lỗ vi mô (micropore) nên chứa nhiều nước và Na^+ có thể di chuyển qua lại dễ dàng. Actuator được thiết kế để có thể chuyển động qua lại đến tần số 100 Hz (chuyển động qua lại 100 lần trong 1 giây). Actuator thao tác ở điện áp < 7 V và cho ứng suất 30 MPa (gần 100 lớn hơn cơ bắp

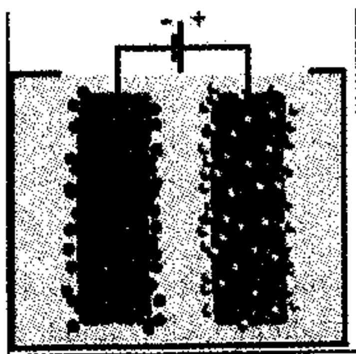
sinh học). Nhược điểm của actuator này là nước dễ bay hơi nhưng điều này có thể khắc phục bằng cách thay thế nước bằng dung môi khó bay hơi và dùng phim mỏng bao quanh. So với actuator "kép" polymer dẫn điện, actuator dùng polymer Nafion hoặc Flemion có một cơ cấu đơn giản hơn với độ ứng đáp rất nhạy (100 Hz). Con cá robot là để phô trương thiên hạ, mục tiêu thương mãi chính của Eamex là biến IPMC actuator thành sản phẩm thay thế PZT cho cơ cấu tự động điều chỉnh ống kính máy ảnh và máy ảnh điện thoại di động (xem www.eamex.co.jp).

7.5 Ống than nano

Cơ tính tuyệt vời của ống than nano là ưu điểm vượt trội hơn các loại vật liệu khác. Ống than nano vỏ đơn (single-wall carbon nanotube, SWNT) có môđun (độ cứng) là 640 GPa (GigaPascal = 10^9 Pa) gần trị số của kim cương và độ bền (tensile strength) trong khoảng 20 đến 150 GPa. Có nghĩa là nếu ống than nano có tiết diện 1cm^2, ống có thể treo một vật nặng 200 đến 1.500 tấn, tương đương với một chiếc xe tăng hạng nặng và máy bay jumbo! Nhưng đây chỉ là trị số của từng ống riêng lẻ ở thang phân tử. Khi các ống kết hợp thành vật liệu sợi hay phim, những trị số cơ tính này nhỏ hơn 10 đến 100 lần. Làm sao tạo những vật liệu sợi và phim của ống than

nano những vẫn giữ cơ tính của ống là một thử thách mà các nhà vật liệu học đang bận tâm (Chương 5).

Giáo sư Ray Baughman (University of Texas, Mỹ) và cộng sự viên lần đầu tiên khám phá ra khả năng dẫn động của ống than nano [3]. Khi phim SWNT được đặt dưới một điện áp (2 V) và trong một dung dịch điện giải (Hình 7.5), SWNT có tác dụng của một actuator, co giãn tùy theo điện áp. Ống nối với cực âm của nguồn điện sẽ tiếp nhận điện tích âm trên mặt ống, ống nối với cực dương nhận điện tích dương. Điện tích giống nhau sẽ đẩy nhau làm ống phình lên. Khi điện áp là zero, điện tích biến mất, ống "xẹp" trở lại kích thước ban đầu.



Hình 7.5: Khi có điện áp, bề mặt ống than nano nhận điện tích âm (hạt màu đậm) từ cực âm, điện tích dương (hạt màu nhạt) từ cực dương [3]

[3] R. H. Baughman et al, Science, 284 (1999) 1340.

Vì SWNT có độ cứng rất cao, độ co giãn bị giới hạn ở mức độ 0,1 - 1 %, to hơn gốm PZT nhưng nhỏ so với những vật liệu actuator hữu cơ khác. Mặt khác cũng vì độ cứng, vật liệu sợi SWNT cho mật độ công 1.000 kJ/m^3, một trị số rất cao trong các loại actuator. Cơ bắp sinh học chỉ đạt đến 8 kJ/m^3, đúng là sức người có hạn nhưng sức vật có thể gần như vô hạn. Trên lý thuyết, với môđun 640 MPa ống than nano có thể tạo ra công có trị số 100.000 kJ/m^3, một trị số to chưa từng thấy trong các loại vật liệu. Vì vậy, SWNT là một vật liệu actuator mang nhiều tiềm năng với một niềm hy vọng là trong một tương lai gần các nhà khoa học sẽ có một phương pháp chế biến sợi và phim với những cơ tính tuyệt vời như các ống than nano tạo thành. Khả năng tạo ra mật độ công rất cao và độ bền nhiệt tốt (không phân hủy ở 450°C trong không khí, và 1.000°C trong chân không hay môi trường trơ) của SWNT sẽ mang đến nhiều áp dụng cho công nghệ không gian (aerospace), một lĩnh vực đòi hỏi vật liệu gọn nhẹ, bền và hiệu suất cao.

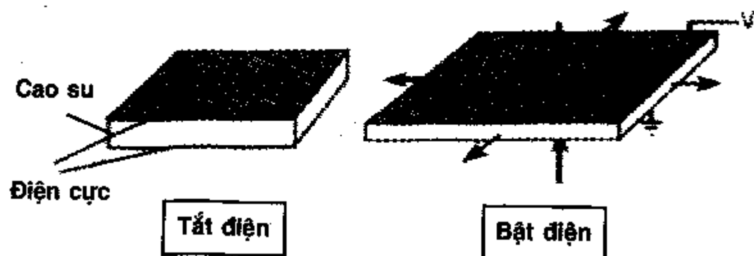
Ống than nano nhiều vỏ (multi-wall carbon nanotube, MWNT) không co giãn nhiều nên không có năng lực dẫn động tốt như SWNT. Tại sao? Đây là một vấn đề đang chờ đợi câu trả lời từ các nhà khoa học.

7.6 Actuator cao su

Năm 1992, công ty SRI International (Mỹ) giành được một hợp đồng nghiên cứu từ "Chương trình động cơ vi mô" (Micro-machine Program) của chính phủ Nhật Bản[4]. Chính phủ Nhật tìm kiếm một công nghệ mới cho actuator vi mô. Vật liệu phải là chất hữu cơ mềm thay thế cho vật liệu cứng PZT, biến hoán trực tiếp từ điện năng sang cơ năng, giá rẻ, dễ chế tạo, và đương nhiên là năng suất dẫn động phải cao mà không qua quá trình điện hóa phức tạp. Vì số tiền nghiên cứu kếch sù nên SRI dấn thân vào! SRI trước hết dùng phim mỏng polyurethane, một loại vật liệu thường dùng làm nệm giường, ghế sofa. Hai mặt phim được phủ lên một lớp kim loại để làm điện cực và phim này được đặt vào một nguồn điện với một điện áp hơn 1.000 V (Hình 7.6). Dưới điện áp, mặt điện cực xuất hiện điện tích âm, mặt kia điện tích dương, sức hút tĩnh điện xảy ra; phim tự động bị ép lại và giãn ra như ta dùng hai tay kéo cái bao plastic. Khi tắt điện, phim trở lại kích thước cũ. Sau đó, SRI chế biến cao su silicon và acrylic với hiệu quả co giãn cao hơn polyurethane. Cơ chế dẫn động do sự hút tĩnh điện giữa điện tích âm và dương tương phản với cơ chế của ống than nano. Sự co giãn của ống nano là do sự đẩy tĩnh điện của những điện tích giống nhau.

---

[4] S. Asihley, "Artificial Muscles", Scientific American (October 2003), 53.



Hình 7.6: Sự co giãn của cao su dưới điện áp (> 1.000 V) [5]

Cơ cấu actuator thật ra là một tụ điện, nhưng là tụ điện có thể co giãn! Để điện cực có thể co giãn với phim, người ta dùng carbon dẫn điện trộn với nhựa đàn hồi [5]. Hiệu ứng làm biến dạng những vật liệu cách điện như polymer/cao su bằng một điện áp do lực tĩnh điện (ứng suất Maxwell) được biết từ lâu. Hiệu ứng này rất phiền toái vì nó làm thay đổi hình dạng không cần thiết khi dùng polymer/cao su trong các cơ cấu điện học. Tuy nhiên, trong nhu cầu dùng vật liệu hữu cơ mềm cho actuator, các nhà khoa học của công ty SRI đã khéo léo biến nhược điểm thành ưu điểm. Độ biến dạng (co giãn) càng to khi điện áp và hằng số điện môi (dielectric constant) càng to. Vì tụ điện cũng có yêu cầu tương tự, vật liệu dùng cho actuator cũng có thể dùng cho tụ điện. Dùng titanium

5. R. Pelrine, R. Kornbluh and G. Kopod, Adv. Mater., 12 (2000) 1223.

oxide (TiO_2) làm chất phụ gia trong cao su là một kỹ thuật tăng hằng số điện môi. Ngoài ra, để có độ biến dạng tối đa, điện cực phải duy trì độ dẫn điện và cao su duy trì cường độ điện môi khi co giãn. Đây là những vấn đề kỹ thuật cần phải giải quyết ở thời điểm hiện tại.

Hiện nay, SRI đã chế tạo được cao su acrylic với hằng số điện môi to và chịu được điện áp cao. Sự phát triển vật liệu cho actuator cao su một năng suất dẫn động đầy ấn tượng. Cao su acrylic có độ co giãn lớn hơn 200 % (cơ bắp sinh học: 50 %), ứng suất dẫn động 7 MPa (cơ bắp sinh học: 0,35 MPa), mật độ công 3.000 kJ/m^3 (cơ bắp sinh học: 8 kJ/m^3). Một loại cao su silicon có độ co giãn 63 %, ứng suất 3 MPa và thời gian đáp ứng 0,001 giây và năng suất 80-90 % (cơ bắp sinh học: 40 %). Nhược điểm lớn của actuator này là điện áp sử dụng phải ở mức vài ngàn volt, quá cao cho những dụng cụ tinh mật (precision device). Theo các nhà nghiên cứu của SRI, điện áp cao không nhất thiết phải là một cơ cấu nguy hiểm. Thật ra, ai bị điện giật bởi sờ vào bu-gi của xe hơi hay xe gắn máy Honda cũng biết đó là kinh nghiệm không đến nỗi chết người nhưng cũng không lấy làm gì thoải mái! Dù với nhược điểm này, SRI cũng đã sản xuất actuator điều chỉnh dụng cụ quang học thay thế PZT và một số trang cụ khác (xem www.artificialmuscle.com).

Khi một cơ cấu chuyển hoán năng lượng A sang năng lượng B thì cũng có thể chuyển B sang A. Vật liệu actuator chuyển điện năng sang cơ năng thì cũng là vật liệu dùng cho trang cụ chuyển cơ sang điện. Các loại cao su silicon và acrylic được để dưới gót giày và cứ mỗi bước đi điện phát sinh và được tích tụ để dùng như nguồn điện cá nhân cho các dụng cụ điện tử cầm tay [4]. Khả năng chuyển hoán cơ sang điện không thoát khỏi những cặp mắt hiếu kỳ của các chuyên gia thuộc Bộ Quốc phòng Mỹ. Công ty SRI lại nhận thêm một hợp đồng nghiên cứu béo bở, lần này từ chính phủ Mỹ để thực hiện cơ chế "dẫn động nghịch" chế tạo trang cụ biến cơ thành điện.

7.7 Lời kết

Actuator chẳng qua là một cơ cấu được tự động hóa, bắt chước thiên nhiên để "thế nhân hành đạo". Các loại vật liệu hữu cơ từ polymer đến ống than nano dùng trong actuator có thể xem như vật liệu "thông minh" biết ứng xử theo ý con người. Con cá robot của công ty Eamex là mô phỏng thành công từ thiên nhiên. Người viết cũng đã từng xem video con bướm robot biết đập cánh (nhưng chưa bay!) trong một bài báo cáo tại một hội nghị khoa học quốc tế. Trong kho tàng thi văn Việt Nam, nữ sĩ Hồ Xuân Hương có lần phóng bút "Mõ thảm không khua mà cũng cốc. Trống sầu chẳng đánh cũng kêu om". Trong

những vần thơ phá cách và phóng túng của nữ sĩ, ta bỗng thấy bàng bạc hình dáng vật liệu thông minh và dụng cụ "tự động hóa" của thế kỷ 21!

Nguyên lý dẫn động của actuator tương đối đơn giản. Dù vậy, actuator như một động cơ yên ắng đã nhẹ nhàng quán xuyến từ thế giới vĩ mô đến thế giới vi mô, từ con robot to đùng đến chiếc máy bơm nhỏ bé (micro pump), từ những việc cụ thể trên mặt đất đến những linh kiện sử dụng trong không gian. So với cơ bắp sinh học, cơ bắp nhân tạo được thiết kế cho ra những năng suất vượt trội. Tuy nhiên, không phải tất cả đều nằm trong không gian màu hồng với những thành công vĩ đại! Actuator dùng polymer dẫn điện vẫn còn mang nhiều tính hàn lâm. Ống than nano cho nhiều tiềm năng nhưng còn mắc chướng ngại trong việc chế biến. Người viết và đồng nghiệp [6] đã phân tích ảnh hưởng cơ tính đến độ co giãn và năng lực dẫn động nhằm tìm kiếm một vật liệu lý tưởng hay tối ưu hóa một composite trong đó những ưu khuyết điểm có thể bổ sung cho nhau.

Nhưng Mẹ thiên nhiên dường như lúc nào cũng muốn thách thức con người; đến nay vẫn chưa có một vật liệu nào có thể co giãn được một tỷ lần như cơ bắp sinh học. Tiến sĩ Yoseph Bar-Cohen (Jet Propulsion Lab, Mỹ),

[6] G. M. Spinks, V.-T. Truong, Sensors and Actuators A, 119 (2005) 455.

người tổ chức các cuộc hội thảo quốc tế về vật liệu actuator, hàng năm treo giải thưởng cho cá nhân hay nhóm nghiên cứu tạo ra một cánh tay nhân tạo để đọ sức với người kéo tay chuyên nghiệp. Cho đến nay (năm 2007) chưa ai giành được giải thưởng "vật thắng nhân". Điều này phản ánh một hiện thực hơi phũ phàng là ngoài cơ bắp nhân tạo McKibben [7] dùng khí nén cồng kềnh, bất tiện, đến bây giờ vẫn chưa có một vật liệu nào có thể mô phỏng và thay thế cơ bắp sinh học để làm chân tay giả cho người khuyết tật vì tai nạn, vì chiến tranh. Cao su silicon hay acrylic có những đặc tính thích hợp, nhưng không thể mang vào bệnh nhân một bình điện để phóng điện vài ngàn volt cho một động tác. Đây là một nhu cầu bức thiết, nhưng hiện tại "não lực" của các nhà khoa học vẫn "bất tòng tâm"!

---

7. Do y sĩ McKibben sáng chế vào thập niên 50 của thế kỷ trước. Cơ bắp này có quả bóng cao su thon dài có thể co lại khi bơm khí nén vào và giãn ra khi thả khí ra ngoài. Rất cồng kềnh và tiêu hao năng lượng (xem Wikipedia: "Pneumatic artificial muscles").

8

Mặt trời của chúng ta

Dẫu lìa ngó ý, còn vương tơ lòng

("Truyện Kiều", Nguyễn Du)

8.1 Nguồn năng lượng vô tận

Cảm giác cháy da trong những ngày hè nóng bỏng hay cái ấm áp của những ngày mùa đông nắng tốt như là một lời nhắc nhở đến sự hiện hữu của mặt trời mà lắm lúc ta xem như một tồn tại đương nhiên. Ánh sáng mặt trời là một nguồn năng lượng dồi dào, nhưng khi tính ra con số rất ít người biết đến là mặt trời truyền đến cho ta một năng lượng khổng lồ vượt ra ngoài sự tưởng tượng của mọi người. Trong 10 phút truyền xạ, quả đất nhận một năng lượng khoảng 5 × 1020 J (500 tỷ tỷ Joule), tương đương với lượng tiêu thụ của toàn thể nhân loại trong vòng một năm. Trong 36 giờ truyền xạ, mặt trời cho chúng ta một năng lượng bằng tất cả những giếng dầu

của quả đất. Năng lượng mặt trời vì vậy gần như vô tận. Hơn nữa, nó không phát sinh các loại khí nhà kính (greenhouse gas) và khí gây ô nhiễm. Nếu con người biết cách thu hoạch nguồn năng lượng sạch và vô tận này thì có lẽ loài người sẽ mãi mãi sống hạnh phúc trong một thế giới hòa bình không còn chiến tranh vì những cuộc tranh giành quyền lợi trên các giếng dầu.

Mười vấn đề lớn của nhân loại trong vòng 50 năm tới đã được ghi nhận theo thứ tự nghiêm trọng là (1) năng lượng, (2) nước, (3) thực phẩm, (4) môi trường, (5) nghèo đói, (6) khủng bố và chiến tranh, (7) bệnh tật, (8) giáo dục, (9) thực hiện dân chủ và (10) bùng nổ dân số. Năng lượng quả thật là mối quan tâm hàng đầu của nhiều chính phủ trên thế giới. Nguồn năng lượng chính của nhân loại hiện nay là dầu hỏa. Nó quí đến nỗi được người ta cho một biệt hiệu là "vàng đen". Một vài giờ cúp điện hay không có khí đốt cũng đủ làm tê liệt và gây hỗn loạn cho một thành phố. Cuộc sống văn minh của nhân loại không thể tồn tại khi thiếu vắng năng lượng. Theo thống kê, hiện nay hơn 85 % năng lượng được cung cấp từ dầu hỏa và khí đốt. Nhưng việc thu hoạch từ các giếng dầu sẽ đạt đến mức tối đa trong khoảng năm 2010-2015, sau đó sẽ đi xuống vì nguồn nhiên liệu sẽ cạn kiệt cùng năm tháng. Người ta cũng tiên đoán nếu dầu hỏa được tiếp tục khai thác với tốc độ hiện nay, kể từ năm 2050 lượng dầu được sản xuất sẽ vô cùng nhỏ và

không đủ cung cấp cho nhu cầu toàn thế giới. Như vậy, nguồn năng lượng nào sẽ thay thế cho "vàng đen"? Các nhà khoa học đã và đang tìm kiếm những nguồn năng lượng vô tận, sạch và tái sinh (renewable energy) như: năng lượng từ mặt trời, gió, thủy triều, nước (thủy điện), lòng đất (địa nhiệt) v.v...

Trong những nguồn năng lượng này có lẽ năng lượng mặt trời đang được lưu tâm nhiều nhất. Những bộ phim tài liệu gần đây cho thấy ở các vùng hẻo lánh, nghèo khổ tại Ấn Độ hay châu Phi, cư dân tràn ngập hạnh phúc khi có điện mặt trời thắp sáng màn đêm hay được sử dụng các loại nồi năng lượng mặt trời để nấu thức ăn. Dù vậy, cho đến nay con người vẫn chưa đạt được nhiều thành công trong việc chuyển hoán năng lượng mặt trời thành điện năng vì một phần mật độ năng lượng mặt trời quá loãng, một phần phí tổn cho việc tích tụ năng lượng mặt trời còn quá cao. Nếu tính theo mỗi kilowatt-giờ (năng lượng 1 kilowatt được tiêu thụ trong 1 giờ) thì phí tổn thu hoạch năng lượng mặt trời là 0,30 đô-la Mỹ. Trong khi đó năng lượng từ gió là 0,05 đô-la và từ khí đốt thiên nhiên là 0,03 đô-la. Một hệ thống chuyển hoán năng lượng mặt trời cung cấp đủ điện năng cho một căn nhà ở bình thường tốn ít nhất 18.000 đô-la (giá 2005). Chỉ cần yếu tố tài chính không thôi cũng đủ để làm người tiêu thụ tránh xa việc sử dụng năng lượng mặt trời. Hệ quả là tại những

nước tiên tiến như Mỹ, điện lực được tạo từ năng lượng mặt trời từ các tế bào quang điện (photovoltaic cell; photo = quang, voltaic = điện) chỉ chiếm 0,02 % [1]. Tuy nhiên, điều đáng mừng là thị trường năng lượng mặt trời toàn cầu trị giá 10 tỷ đô-la/năm và tăng 30 % hằng năm nhờ vào các kết quả nghiên cứu làm giảm giá tế bào quang điện [2].

Bài viết sẽ tổng kết những kỳ tích trong lĩnh vực cực kỳ quan trọng này trong nửa thế kỷ vừa qua.

8.2 Silicon và các chất bán dẫn vô cơ

Vật liệu chính cho tế bào quang điện được dùng để chuyển hoán năng lượng mặt trời thành điện năng là silicon (Si). Silicon là một nguyên tố nhiều thứ hai sau oxygen trên quả địa cầu. Đây là cũng là một nguồn thiên nhiên phong phú gần như vô tận. Nó chiếm gần 30 % của vỏ quả đất dưới dạng silica (SiO_2), và là một hợp chất chính trong cát. Nhìn xung quanh, ta thấy tính hữu dụng của silica hiện hữu từ công nghệ "thấp" như bê tông, thủy tinh đến công nghệ cao như transistor, chip vi tính và các linh kiện điện tử khác. Có thể nói rằng silicon, hay đi từ nguyên thủy - cát, là xương sống của nền văn minh hiện

---

1. E. Cartlige, "Bright outlook for solar cells", Physics World, 20 (7) (2007) 20.
2. N. S. Lewis, Science, 315 (2007) 98.

đại. Nói khác hơn, ngoài đá cát của thiên nhiên, ta thấy sự hiện diện của nguyên tố silicon ở hầu hết tất cả mọi nơi từ những tòa nhà chọc trời đến những linh kiện điện tử thu nhỏ cho máy vi tính ở thang nanomét (nhỏ hơn sợi tóc 100.000 lần).

Năm mươi năm trước, cùng một lúc với sự phát minh của silicon transistor, pin mặt trời (hay là pin quang điện) silicon được chế tạo tại Bell Labs (Mỹ). Pin này có khả năng chuyển hoán năng lượng mặt trời sang điện năng với hiệu suất là 6 %. Một con số tương đối nhỏ so với hiệu suất lý thuyết tối đa cho silicon là 31 %, nhưng đây là một thành quả đầy ấn tượng cho bước đầu nghiên cứu về pin mặt trời. Nhóm nghiên cứu của giáo sư Martin Green (University of New South Wales, Úc) hiện nay đã đạt kỷ lục 24,7 %.

Cho đến ngày hôm nay, những đặc tính cơ bản của pin quang điện mặt trời này vẫn không có nhiều thay đổi; 95 % các hệ thống, dụng cụ dùng tế bào quang điện chế tạo từ silicon với hiệu suất trung bình 15 %. Có ba loại silicon được dùng làm pin mặt trời: đơn tinh thể (monocrystalline), đa tinh thể (polycrystalline) và vô định hình (amorphous). Phần lớn các pin mặt trời hiện nay xuất hiện trên thương trường vẫn là pin của thế hệ thứ nhất (first-generation cell) dùng silicon đơn tinh thể có hiệu suất

chuyển hoán 18 %. Sản phẩm đòi hỏi silicon đơn tinh thể phải có độ nguyên chất đạt đến 99,9999 % (6 con số 9) thậm chí 99,999999999 % (11 con số 9), và quá trình chế tạo cần nhiệt độ cao để làm tan chảy silicon. Độ nguyên chất phải ở mực gần như tuyệt đối để bảo đảm sự di động dễ dàng của điện tử tạo ra dòng điện. Hai yêu cầu khó khăn này đẩy giá thành lên cao và vì vậy không được áp dụng rộng khắp.

Pin dùng silicon đa tinh thể và vô định hình thuộc thế hệ thứ hai. Silicon đa tinh thể được chế tạo ít tốn kém hơn vì không cần đạt đến độ nguyên chất như đơn tinh thể. Nhưng đa tinh thể nhiều đường biên tinh thể (crystalline boundary) cản trở sự di động của điện tử nên làm giảm hiệu suất của pin (12-15 %). Ngoài ra, silicon vô định hình có thể được xem là vật liệu trong việc sản xuất pin mặt trời giá rẻ. Một trong những ưu điểm là khác với silicon tinh thể, silicon vô định hình có thể làm thành phim mỏng vừa ít tốn kém nguyên liệu, vừa có khả năng hấp thụ năng lượng mặt trời 40 lần cao hơn silicon đơn tinh thể; phim silicon dày 1 μm có thể hấp thụ gần 90 % bức xạ mặt trời. Tuy nhiên, vì bản chất vô định hình, hiệu suất chuyển hoán thành điện chỉ bằng phân nửa hiệu suất của silicon đơn tinh thể. Điều này cũng dễ hiểu. Vô định hình như một nắm tóc rối nùi, trong khi tinh thể như một mái tóc được chải mượt mà. Hiệu suất tùy vào sự di động của

điện tử và sự di động này tạo ra dòng điện. Đương nhiên độ đi dộng của điện tử trong một môi trường có một trật tự cao hơn so với một không gian vô định hình ngoằn ngoèo như một mê cung.

Dù vậy, silicon vô định hình vẫn là loại vật liệu được ưa chuộng nhờ vào giá rẻ để chế tạo mái ngói hoặc các panô (panel) quang điện cho nhà ở hoặc các cao ốc, công thự. Ngoài silicon vô định hình với lợi điểm tạo thành phim mỏng, pin mặt trời thuộc thế hệ thứ hai bao gồm các loại hợp chất bán dẫn như indium dislenide đồng và cadmium telluride được phủ lên thủy tinh. Các loại bán dẫn này có giá rẻ hơn rất nhiều so với silicon đơn phân tử. nhưng có khuyết tật cấu trúc nên hiệu suất không cao.

Việc phát triển mọi ngành công nghệ đều tập trung vào việc giảm giá thành. Công nghệ pin mặt trời cũng không phải là ngoại lệ. Ngoài việc phổ cập hóa silicon vô định hình, cải thiện quá trình sản xuất silicon đơn tinh thể đã làm giảm giá vật liệu này. Nhờ vậy, giá điện mặt trời đã giảm 20 lần trong 30 năm qua. Nếu chiều hướng này tiếp tục thì trong vòng 25 năm tới giá sẽ giảm đến 0,02 đô-la/kWh. Với sự trợ giúp của công nghệ nano, người ta dự đoán rằng đến năm 2050 thì năng lượng mặt trời sẽ cung ứng 25 % nhu cầu năng lượng của nhân loại [1].

8.3 Nguyên lý của pin mặt trời

Nguyên lý của pin mặt trời là hiệu ứng quang điện (photoelectric effect). Hiệu ứng quang điện được xem là một trong những phát hiện to lớn của Einstein. Hiệu ứng này mô tả khả năng của ánh sáng (quang) khi được chiếu trên bề mặt vật liệu có thể đánh bật điện tử (điện) ra khỏi bề mặt này. Để giải thích hiệu ứng quang điện, Einstein đưa ra khái niệm quang tử (photon). Ánh sáng là những quang tử được bắn lên vật liệu để tống điện tử của vật liệu thành điện tử tự do. Sự di động của các điện tử này sẽ cho ta dòng điện.

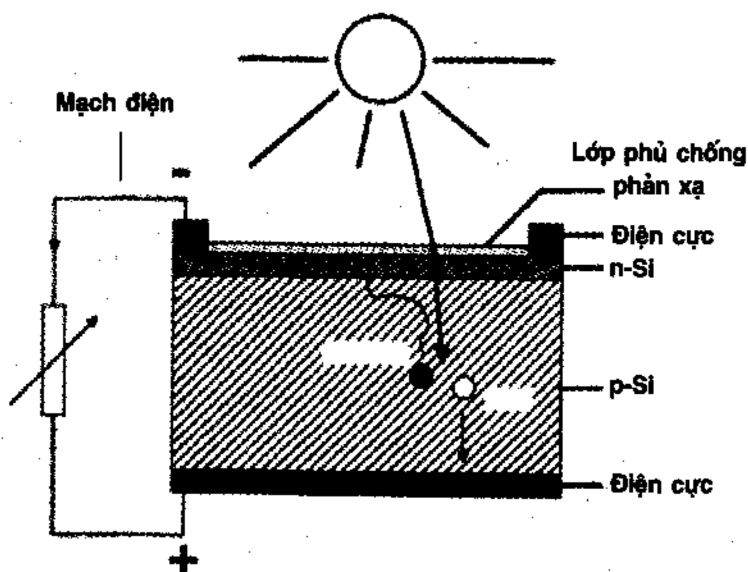
Vật liệu silicon nguyên chất là một mạng nối kết các nguyên tố silicon và mạng này trung tính về điện nên không hữu dụng. Khi silicon được kết hợp một lượng nhỏ (vài phần triệu) "chất tạp", mạng sinh ra điện tích. Silicon mang điện tích là vật liệu cho nhiều áp dụng cực kỳ quan trọng. Khi silicon kết hợp với chất tạp (dopant) có khả năng lấy điện tử (electron acceptor) từ mạng silicon, mạng silicon sẽ có những lỗ trống mang điện tích dương (+). Đây là p-silicon (p = positive, dương). Lỗ trống (+) vốn dĩ là "nhà" của điện tử, cho nên khi điều kiện cho phép, điện tử sẽ chiếm đóng trở lại. Mặt khác, khi silicon được kết hợp với chất tạp có khả năng cho điện tử, mạng silicon sẽ dư điện tử. Đây là n-silicon (n = negative, âm).

Silicon dùng trong mọi linh kiện điện tử (thí dụ: transistor, đèn diode) là một vật liệu hỗn hợp liên kết giữa p-silicon và n-silicon. Có thể nói rằng p- và n-silicon đã tạo ra một cuộc cách mạng khoa học ở thế kỷ 20 và đã cho nhân loại nền văn minh silicon.

Như một quy luật thiêng liêng trong vạn vật, sự tiếp cận âm dương lúc nào cũng cho ta nhiều điều thú vị. Khi p-silicon tiếp cận với n-silicon, vùng chuyển tiếp (junction) giữa hai vật liệu này sẽ sinh ra một điện áp tự nhiên (0,7 V). Khi quang tử của ánh sáng mặt trời chạm vào mạng silicon, nó sẽ đánh bật điện tử ra khỏi mạng thành điện tử "vô gia cư" và để lại lỗ trống (+) trên mạng. Tuy nhiên, sau khi bị quang tử tấn công cặp điện tử và lỗ trống (+) vẫn còn "quyến luyến" vì lực hút Coulomb nên không chịu rời nhau! "Dẫu lìa ngó ý, còn vương tơ lòng"! Cặp điện tử và lỗ trống (+) còn gọi là exciton. Chỉ có những cặp gần vùng chuyển tiếp mới bị điện áp vùng biên kéo cả hai ra xa để lỗ trống (+) đi về phía p-silicon và điện tử đi về phía n-silicon. Bây giờ, điện tử mới thật sự tự do di động để cho ra dòng điện.

Hình 8.1 cho thấy cấu trúc của pin mặt trời silicon. Vùng chuyển tiếp hay là mặt tiếp xúc giữa p-silicon và n-silicon rất rộng để tạo ra nhiều khả năng để cặp điện tử và lỗ trống (+) có nhiều cơ hội chia ly. Thật ra, đây chỉ là

cuộc chia ly tạm thời vì điện tử đi đường vòng ra ngoài tạo nên dòng điện, "bọc hậu" trở lại p-silicon tìm lại bạn xưa! Cứ như thế, khi ánh sáng chiếu liên tục, ta sẽ có dòng điện liên tục để sử dụng.

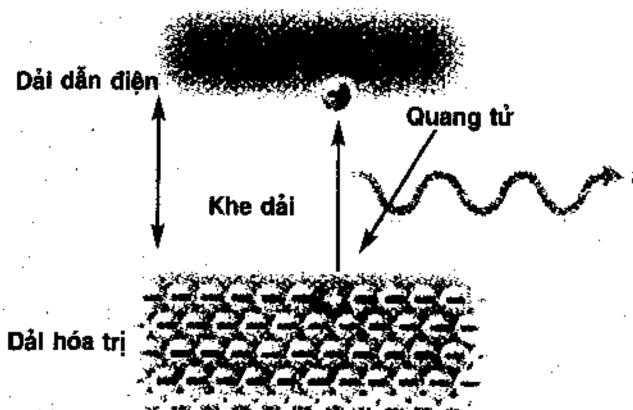


Hình 8.1: Cấu trúc của pin mặt trời silicon và cơ chế tạo ra dòng điện. Chấm đen là điện tử e; chấm trắng là lỗ trống h [3]

[3] W. C. Sinke, MRS Bulletin, October 1993, pp. 18.

8.4 Tối ưu hóa hiệu suất chuyển hoán

Quang tử mang nhiều năng lượng khác nhau và chỉ có quang tử mang năng lượng lớn hơn một mức độ nhất định nào đó thì mới có khả năng đánh bật điện tử ra khỏi mạng silicon để trở thành điện tử tự do. Vậy mức độ nhất định đó là gì? Mức độ này chẳng qua là trị số khe dải năng lượng (energy band gap) của silicon. Khái niệm dải năng lượng điện tử (electronic energy band) và khe dải năng lượng đã được đề cập trong Chương 2. "Đánh bật" là một từ nói cho tượng hình, nhưng để hiểu một cách khoa học hơn ta phải dùng đến khái niệm khe dải năng lượng. Các điện tử chiếm đóng ở dải hóa trị (valence band) khi có một kích hoạt (thí dụ: quang tử) tác dụng, điện tử sẽ nhảy qua khe dải chiếm cứ dải dẫn điện (conduction band). Vì vậy quang tử phải mang một năng lượng ít nhất bằng hoặc hơn trị số khe dải để "nâng" điện tử từ dải hóa trị đến dải dẫn điện. Khi điện tử ở dải dẫn điện rồi, điện tử sẽ trở thành điện tử tự do tạo ra dòng điện (Hình 8.2). Khe dải của silicon có trị số khoảng 1,1 eV tương đương với năng lượng của tia hồng ngoại. Phổ ánh sáng mặt trời bao gồm tia hồng ngoại (năng lượng <1,7 eV), ánh sáng thấy được (1,7-3,3 eV) và tia tử ngoại (>3,3 eV). Như vậy, phần lớn ánh sáng mặt trời từ tia hồng ngoại đến tia tử ngoại đều có khả năng đánh bật điện tử ra khỏi mạng silicon.



Hình 8.2: Quang tử trong ánh sáng mặt trời "đánh bật" và nâng điện tử lên dải dẫn điện để lại lỗ trống (+) ở dải hóa trị. Cặp (+)(-) (lỗ trống - điện tử) còn gọi là exciton.

Hiệu suất lý thuyết tối đa 31 % đề cập bên trên được định đoạt bởi trị số khe dải 1,1 eV của silicon. Bởi vì ta cần một năng lượng "đánh bật" 1,1 eV, những quang tử có năng lượng nhỏ hơn 1,1 eV không thể dự phần, và quang tử có năng lượng lớn hơn sẽ bị thất thoát đi phần dư thừa ở dạng nhiệt. Hai nguyên nhân này đưa đến sự thất thoát 69 % năng lượng mặt trời trong silicon do trị số khe dải. Đó là chưa kể sự thất thoát gây ra bởi cấu trúc vật liệu (tinh thể hay vô định hình), phản xạ bề mặt và phương pháp sản xuất. Nếu ta dùng những vật liệu bán dẫn với những khe dải khác nhau và liên kết những vật liệu này thành một cấu trúc chuyển tiếp đa tầng (multi-junction)

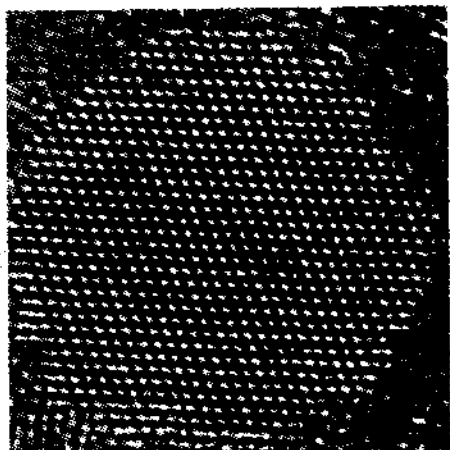
để hấp thụ quang tử mặt trời ở các mực năng lượng khác nhau, hiệu suất chuyển hoán sẽ phải gia tăng.

Năm 2002, các nhà khoa học tại Viện Nghiên cứu Quốc gia, Lawrence Berkeley National Laboratory (Mỹ), thiết kế các hợp chất bán dẫn chứa indium (In), gallium (Ga) và nitrogen (N) cho đèn phát quang diode. Như đã đề cập ở Chương 4, trong cơ chế phát quang của đèn diode, ta cho dòng điện tạo ra sự kết hợp giữa điện tử và lỗ trống (+) trong chất bán dẫn để tạo ra ánh sáng. Cơ chế của pin mặt trời có thể xem là một hiện tượng nghịch lại vì ánh sáng làm phân ly điện tử và lỗ trống (+) để cho ra dòng điện. Khi hợp chất bán dẫn InGaN được chế tạo, các nhà khoa học Mỹ khám phá ra là bằng sự điều chỉnh tỉ lệ của In và Ga, khe dải của hợp chất InGaN có thể biến thiên liên tục từ 0,2 đến 3,4 eV bao gồm toàn thể quang phổ mặt trời. Các nhà khoa học ở Lawrence Berkeley vừa làm vật liệu cho đèn diode vừa cho pin mặt trời. Một công hai việc. Trở ngại chính là sự tốn kém trong việc sản xuất, cấu trúc này vì vậy không thể trở thành một sản phẩm phổ cập. Nhưng nếu tiền bạc không phải là vấn đề quan trọng như trong một số áp dụng đặc biệt chẳng hạn như cho vệ tinh, các loại pin này là nguồn điện hữu hiệu để vận hành vệ tinh. Chỉ cần kết hợp hai tầng InGaN được thiết kế có khe dải 1,1 eV và 1,7 eV, hiệu suất dễ dàng đạt đến 50 %. Mười hai tầng InGaN có khe dải bao gồm toàn thể quang phổ mặt trời sẽ cho hiệu suất 70 %.

Gần đây (năm 2006), một số chất bán dẫn đã được thiết kế để tối ưu hóa trị số khe dải, gia tăng hiệu suất và đồng thời giảm giá thành sản xuất. Trong một cuộc triển lãm quốc tế về năng lượng mặt trời (2006), công ty Sharp Solar (Nhật Bản), một trong những công ty lớn và uy tín trên thế giới sản xuất pin mặt trời, đã ra mắt một panô pin mặt trời có hiệu suất đột phá 36 % mà vật liệu là hợp chất bán dẫn của các nguyên tố ở cột III (aluminium, gallium, indium) và cột V (nitrogen, arsenic) trong bảng phân loại tuần hoàn. Không chịu thua, cũng vào năm 2006 công ty Boeing - Spectrolab (Mỹ) dùng chất bán dẫn với một công thức được giữ bí mật có thể chuyển hoán 41% năng lượng mặt trời. Mười tháng sau đó, viện nghiên cứu quốc gia Lawrence Berkeley National Laboratory (Mỹ) lại chế tạo một loại pin mặt trời dùng chất bán dẫn zinc-manganese-tellium với hiệu suất 45 %. Những con số này đầy ấn tượng, nhưng phải nói rằng panô của Sharp Solar dù ở 36% nhưng đã đạt tới trình độ hữu dụng của một thương phẩm về giá trị thực tiễn cũng như giá cả.

Hiện nay, việc tối ưu hóa những vật liệu hiện có để nâng cao hiệu suất và tìm kiếm những hợp chất bán dẫn mới với các trị số khe dải thích hợp thúc đẩy đà phát triển trong lĩnh vực sản xuất nên làm giảm giá thành. Nền công nghệ nano đang là chủ lực để đạt những mục tiêu nhiều tham vọng này. Một trong những ý tưởng nano là

chế tạo hằng tỷ tế bào pin mặt trời ở kích thước nanomét gọi là chấm lượng tử (quantum dot), thay vì dùng từng mảng vật liệu như hiện nay. Nhóm của giáo sư Martin Green (University of New South Wales, Australia) lần đầu tiên chế biến thành công trong phòng thí nghiệm pin mặt trời silicon mang cấu trúc chấm lượng tử với hiệu suất đạt đến gần con số lý thuyết 31 % [1]. Chấm lượng tử silicon thật ra là tinh thể nano silicon. Tiến sĩ Arthur Nozik thuộc Viện Nghiên cứu Năng lượng Tái sinh (Mỹ) (National Renewable Energy Laboratory) cũng đã chế tạo thành công tập hợp chấm lượng tử silicon (Hình 8.3). Mỗi chấm có bán kính khoảng 7 nm, chứa 50-70 nguyên tử silicon. Thông thường một quang tử đánh bật một điện tử, nhưng ở thứ nguyên nano cực nhỏ này, một quang tử khi va chạm vào chấm lượng tử có thể sinh ra hai, ba điện tử tự do. Kết quả là ta sẽ có nhiều điện tử tạo ra dòng điện. Theo Nozik, nhờ vào hiệu ứng đa điện tử của chấm lượng tử silicon, hiệu suất chuyển hoán có thể đạt hơn 60 %, gấp đôi con số lý thuyết 31 % của trường hợp một quang tử cho một điện tử. Tuy nhiên, để trở thành một sản phẩm thông dụng, người ta dự đoán phải cần một thời gian từ 10 đến 15 năm. Chúng ta hãy kiên nhẫn chờ xem.



Hình 8.3: Tập hợp chấm lượng tử (tinh thể nano) silicon. Mỗi chấm có đường kính 7 nm và chứa 50-70 nguyên tử silicon (Nguồn: Tiến sĩ Arthur Nozik).

8.5 Polymer mang nối liên hợp và fullerene

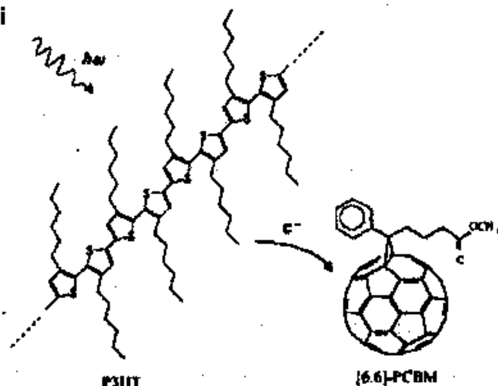
Cơ chế biến năng lượng mặt trời thành dòng điện thật ra là một cơ chế đơn giản. Nó trải qua một tiến trình như sau: (1) điện tử bị quang tử "đánh bật" ra khỏi "nhà" của mình (mạng vật liệu) để lại một lỗ trống (+); (2) vì điện tử có điện tích âm (-) và lỗ trống mang điện dương (+) nên cặp âm dương (+)(-), hay là lỗ trống - điện tử (exciton) (Hình 5.1 và 5.2), không chịu rời nhau do lực hút tĩnh điện và (3) cặp (+)(-) phải được tách rời để điện tử hoàn toàn tự do đi lại cho ra dòng điện. Thiếu một trong ba quá trình này, dòng điện không xảy ra. Trong trường hợp silicon và các chất bán dẫn vô cơ khác, như đã đề cập bên

trên, vùng chuyển tiếp (junction) giữa p-silicon và n-silicon là nơi phân ly cặp (+)(-).

Cũng như trong các áp dụng đèn phát quang, sự đổi màu điện học (Chương 4), các ứng dụng quang học và quang điện tử đều liên hệ đến khe dải năng lượng, vật liệu hữu cơ được đặc biệt chú trọng nhờ vào các phương pháp tổng hợp đơn giản, gia công dễ dàng, tạo được phim mỏng và có thể thiết kế để có những trị số khe dải khác nhau. Những lợi điểm này làm giảm giá sản xuất và tạo điều kiện cho sản xuất quy mô lớn. Trong pin mặt trời dùng vật liệu hữu cơ, nguyên tắc chính là sự di chuyển điện tử từ một polymer/phân tử cho điện tử (electron donor) đến một polymer/phân tử nhận điện tử (electron acceptor). Sự di chuyển của điện tử sẽ tạo thành dòng điện. Chuyện nghe đơn giản nhưng làm không đơn giản! Lý do chính là làm sao để điện tử có thể di động thoải mái để tạo dòng điện và không còn "quyến luyến" với các lỗ trống (+) lúc nào cũng chập chờn chờ đợi sự tái kết hợp.

Một trong những pin mặt trời hữu cơ là pin mặt trời polymer/ fullerene (thí dụ: quả bóng đá C60) (Chương 5). Polymer là các polymer mang nối liên hợp (viết tắt: polymer liên hợp) (- C = C - C = C -) như polyacetylene (PA), polypyrrole (PPy), polyaniline (PAn), polythiophene (PT), poly (phenylene vinylene) (PPV) v.v... và các poly-

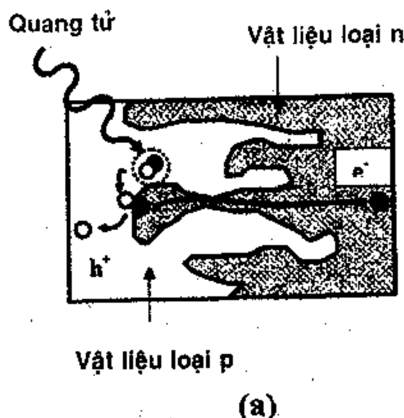
mer dẫn xuất. Cũng nên nhắc lại là polymer liên hợp khi kết hợp với dopant sẽ trở thành polymer dẫn điện. Điện tử π trong nối liên hợp một lần nữa thể hiện vai trò quan trọng của nó. Khi có một kích hoạt bên ngoài, chẳng hạn như quang tử của ánh sáng mặt trời, polymer mang nối liên hợp "phóng thích" các điện tử π và để lại nhiều lỗ trống (+) trên mạch polymer. Vì vậy, polymer liên hợp được gọi là vật liệu loại p (p-type, p = positive = dương). Ngược lại, fullerene là vật liệu nhận điện tử rất hiệu quả; sau khi nhận điện tử fullerene mang điện tích âm nên được gọi là vật liệu loại n (n-type, n = negative = âm) (Hình 8.4). Trong silicon ta cũng có p-silicon và n-silicon.

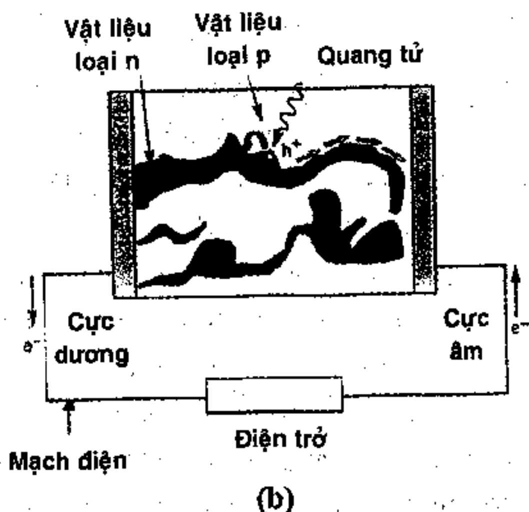


Hình 8.4: Quang tử trong ánh sáng mặt trời đánh bật điện tử ra khỏi mạch polymer của poly (3-hexylthiophene) (P3HT) và được nhận bởi [6,6]-PCBM C60 (một chất dẫn xuất của C60).

Kịch bản chuyển hoán năng lượng mặt trời thành dòng điện trong các vật liệu hữu cơ cũng tương tự như silicon. Những quang tử sẽ đánh bật điện tử ra khỏi mạng của vật liệu p tạo ra cặp âm dương (+)(-) (cặp điện tử - lỗ trống). Những cặp này khuếch tán, "rong chơi" trong vật liệu và chỉ có những cặp ở gần vùng chuyển tiếp p-n (p-n junction) thì mới có cuộc phân ly "chia loan rẽ thúy"! Sau khi chia lìa, điện tử sẽ di động trong vật liệu n tiến đến cực dương và lỗ trống (+) di động trong vật liệu p tiến đến cực âm (Hình 8.5a). Dòng điện xuất hiện.

Như vậy, để gia tăng hiệu suất chuyển hoán, diện tích của mặt (tiếp xúc) chuyển tiếp giữa hai vật liệu p và n cần phải được cực đại hóa. Vì mặt chuyển tiếp là nơi tiếp xúc của hai vật liệu khác nhau nên được gọi là mặt chuyển tiếp dị chất (hetero-junction). Đối với các vật liệu hữu cơ việc cực đại hóa chỉ cần một phương pháp đơn giản là trộn (blend) hai vật liệu này tạo thành một composite. Để cho sự di chuyển của điện tử và lỗ trống (+) đến điện cực không bị ùn tắc giữa đường, mô dạng (morphology) composite cần có những đường vân liên tục của vật liệu p và n đan xen vào nhau (interpenetrating) và tiếp nối đến điện cực để điện tử và lỗ trống (+) đi đến nơi đến chốn (Hình 8.5b). Ngoài ra, vật liệu phải nguyên chất (silicon có độ nguyên chất cao hơn 99,99 %) bởi vì chất tạp trở thành rào cản chặn đứng sự di động của điện tử và lỗ





Hình 8.5: (a) Tiến trình phân ly của cặp lỗ trống - điện tử (h+ và e-) tại mặt chuyển tiếp giữa vật liệu p và n [4]. (b) Điện tử (e-) đi theo đường vân vật liệu n tiến đến cực dương, và lỗ trống (h+) theo đường vân vật liệu p tiến đến cực âm [5]. Dòng điện xuất hiện.

4. S. R. Forrest, MRS Bulletin, January 2005, pp. 28.
5. R. Gómez and J. L. Segura, J. Chem. Edu., 84 (2007) 253.

trống (+). Đây là những đòi hỏi nhiều thử thách trong pin mặt trời hữu cơ.

Sự lựa chọn vật liệu loại p rất quan trọng vì nó là nguồn cung cấp điện tử cho pin. Nhưng tại sao lại phải là polymer liên hợp? Lý do chính là polymer liên hợp có tính bền trong vùng ánh sáng thấy được, có thể tạo thành phim mỏng ở đơn vị micromét (một phần ngàn mm) đến nanomét (một phần triệu mm) nhưng vẫn có thể hấp thụ ánh sáng rất hiệu quả. Khe dải của những polymer liên hợp tiêu biểu có trị số trong khoảng 1,5 - 2,5 eV nằm trong vùng quang phổ của ánh sáng mặt trời. Một ưu điểm khác là khe dải có thể được thiết kế có trị số nhỏ hơn (~ 1 eV) để lợi dụng các quang tử có năng lượng thấp. Sự điều chỉnh khe dải được áp dụng rất hiệu quả cho đèn phát quang polymer (PLED) (Chương 4). Đây là một ưu điểm vượt trội của polymer liên hợp vì có thể thực hiện dễ dàng hơn các chất bán dẫn vô cơ. Dùng phương pháp tổng hợp hóa hữu cơ ta có thể điều chỉnh trị số khe dải bằng cách gắn những nhóm biên (functional group) vào mạch polymer để thay đổi cấu trúc phân tử hay tạo ra polymer liên hợp mới. Có thể nói là ngành hóa hữu cơ "cổ lỗ" bỗng nhiên được hồi sinh nhờ vào những đòi hỏi của công nghiệp điện tử. Sự lựa chọn vật liệu loại n cũng không kém phần quan trọng. Vật liệu này sẽ nhận điện tử và kích thích sự phân ly của cặp (+)(-). Trong một danh sách dài của các vật liệu loại n có khuynh

hướng thu hút điện tử cực mạnh, ta có thể chọn các loại phân tử, những oxide với cấu trúc nano như TiO_2, ZnO, hạt nano bán dẫn (semiconducting nanoparticles) và fullerene.

Hiện nay, vật liệu loại p đang được nghiên cứu là chất dẫn xuất của PPV, poly [methoxy-(dimethyloctyloxy)-phenylene vinylene] (MDMO-PPV) và chất dẫn xuất của PT, poly (3-hexylthiophene) (P3HT), và vật liệu loại n thông dụng là chất dẫn xuất của C60, PCBM C60 (Hình 8.4). Composite MDMO-PPV/PCBM C60, composite P3HT/PCBM C60 và các composite khác đã được khảo luận tỉ mỉ trong bài báo cáo tổng kết pin mặt trời hữu cơ của Mozer và Sariciftci [6]. Ảnh hưởng của mô dạng composite đến hiệu suất chuyển hoán được phân tích trong bài báo cáo của Yang và Loos [7]. Hai bài báo cáo xuất sắc này cho thấy những đóng góp kiên trì của các nhà khoa học vào sự phát triển của pin mặt trời hữu cơ hơn 10 năm qua, từ một hiệu suất khiêm tốn 0,1 % cho đến ngày hôm nay tăng đến 5-6 % tương đương với hiệu suất của phim silicon vô định hình. Dù con số này chỉ bằng 1/10 của các hợp chất bán dẫn vô cơ "siêu hạng" được đề cập bên trên, các loại pin hữu cơ mỏng, mềm dẻo, giá rẻ, nhẹ và bền có

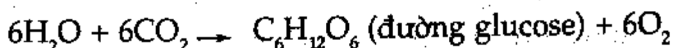
[6] A. J. Mozer and N. S. Sariciftci, Chapter 10 "Conjugated Polymer-Based Photovoltaic Devices", in Handbook of Conducting Polymers ed. 3 (edited by T. A. Skotheim and J. Reynolds), December 2006, CRC Press, Mercel Dekker.

[7] X. Yang and J. Loos, Macromolecules, 40 (2007) 1353.

thể sản xuất hàng loạt bằng phương pháp in phun như đã làm cho đèn phát quang polymer (PLED).

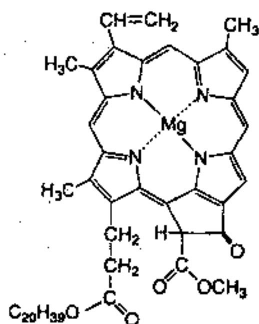
8.6 Pin mặt trời từ thuốc nhuộm

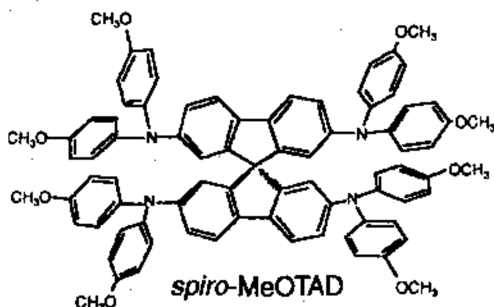
Cái tựa đề nghe có vẻ hoang tưởng nhưng đây là một sản phẩm được mô phỏng từ Mẹ thiên nhiên. Loại pin này bắt chước quá trình quang hợp trong thực vật. Phản ứng quang hợp xảy ra trong lá cây với sự hiện diện của ánh sáng mặt trời và diệp lục tố (chlorophill) biến nước được cung cấp từ rễ và carbon dioxide (CO_2) từ không khí thành đường glucose (năng lượng) và oxygen theo một công thức đơn giản,



$$6H_2O + 6CO_2 \rightarrow C_6H_{12}O_6 \text{ (đường glucose)} + 6O_2$$

Diệp lục tố cho màu xanh của lá, là chất xúc tác của phản ứng trên biến năng lượng mặt trời thành hóa năng dưới dạng đường, duy trì sự sống còn của thực vật. Diệp lục tố nhận năng lượng mặt trời, hay nói một cách khác, quang tử mặt trời đánh bật điện tử π của diệp lục tố thành điện tử tự do gây ra những phản ứng dây chuyền để cuối cùng tạo ra đường. Thật ra, diệp lục tố là thuốc nhuộm thiên nhiên do sự hấp thụ ánh sáng hiển thị màu xanh. Thuốc nhuộm spiro-MeOTAD dùng trong pin mặt trời và diệp lục tố có cấu trúc vòng rất giống nhau mang nối liên hợp với những điện tử π kỳ diệu (Hình 8.6).





Hình 8.6: Cấu trúc nối liên hợp của diệp lục tố (chlorophill) và thuốc nhuộm spiro-MeOTAD.

Nhóm của giáo sư Michael Grätzel (Swiss Federal Institute of Technology, Thụy Sĩ) là nhóm tiên phong nghiên cứu về pin thuốc nhuộm từ năm 1991. Ông và cộng sự viên dùng thuốc nhuộm (thí dụ: spiro-MeOTAD) làm vật liệu loại p (cho điện tử) và oxide bán dẫn TiO_2 làm vật liệu loại n (nhận điện tử). Ngoài ra, các oxide bán dẫn khác như ZnO, Nb_2O_5, SnO_2 cũng đã được khảo sát. Đặc điểm của TiO_2 là giá rẻ, rẻ hơn rất nhiều so với silicon. Tuy nhiên, cũng như trường hợp pin polymer liên hợp - fullerene, vùng chuyển tiếp giữa hai vật liệu p và n phải được cực đại hóa. Hiệu suất của pin thuốc nhuộm không có gì gây ấn tượng cho đến khi Grätzel và cộng sự chế biến thành công tinh thể nano TiO_2 ở thứ nguyên nanomét (15-20 nm). Đây là một bước đột phá kỹ thuật. Tinh thể nano TiO_2 có thể

phủ lên điện cực dưới dạng phim có những lỗ vi mô (micropores) với độ dày 5-20 μm với diện tích tiếp xúc rất lớn. Nhờ những lỗ vi mô này một gram phim tinh thể TiO_2 có bề mặt là 80-200 m^2, tương đương với một sân tennis! Các phân tử thuốc nhuộm len lỏi vào những lỗ vi mô làm diện tích của vùng chuyển tiếp dị chất (hetero-junction) gia tăng hơn 1.000 lần và nhờ vậy sự phân ly cặp (+)(-) trở nên cực kỳ hiệu quả.

Giáo sư Grätzel cho biết pin thuốc nhuộm của nhóm ông đạt đến hiệu suất 11 % tiến đến hiệu suất của silicon đa tinh thể và có thể sản xuất với giá 3 đến 4 lần rẻ hơn pin silicon. Một thành tích đầy ấn tượng cho pin mặt trời hữu cơ.

8.7 Lời kết

Kể từ lúc pin silicon đơn tinh thể, pin mặt trời thuộc thế hệ thứ nhất, xuất hiện ở đầu thập niên 50 của thế kỷ trước đến pin silicon vô định hình và các hợp chất bán dẫn vô cơ thuộc thế hệ thứ hai và các loại pin hữu cơ dựa vào sự di động của điện tử π thuộc thế hệ thứ ba, các nhà khoa học đã đi một đoạn đường dài trong việc lợi dụng năng lượng mặt trời tạo ra điện năng. Công nghệ nano đang và sẽ góp phần không nhỏ vào việc hoàn thiện dụng cụ này. Ngoài những áp dụng thực tiễn, trong quá

trình nghiên cứu và phát triển pin mặt trời các nhà khoa học và vật liệu học đã khám phá ra những điều thú vị trong việc tạo ra những vật liệu hiệu quả, tối ưu hóa việc chuyển hoán năng lượng với những ứng biến linh động dựa trên khe dải năng lượng và mô dạng trong các composite cho trường hợp của các vật liệu hữu cơ.

Với những thành quả nghiên cứu, các loại pin mặt trời dù được làm từ chất vô cơ hay hữu cơ càng ngày sẽ càng hiệu quả và càng giảm giá. Theo các chuyên gia, trong sân chơi "năng lượng mặt trời", không có trở ngại kỹ thuật nào mà không thể vượt qua nếu các nhà khoa học được cung cấp tài chánh dồi dào để tiếp tục phát huy. Nhưng có thực sự là năng lượng mặt trời sẽ đóng vai trò chủ chốt trong các loại năng lượng tái sinh khác trong tương lai? Vấn đề chính của pin mặt trời là sự đòi hỏi những khoảng đất rộng lớn để cài đặt những panô pin cho việc cung cấp điện. Trở ngại thứ hai là việc tồn trữ điện cho những ngày mưa phải cần đến một kỹ năng khác mà hiện giờ vẫn chưa có một giải đáp thỏa đáng.

Trớ trêu thay, Nhật Bản - một nước đất hẹp người đông - lại là một quốc gia đứng đầu thế giới về năng lượng mặt trời. Công ty Sharp Solar (Nhật Bản) đang đổ tiền đầu tư để tiến hành một dự án xây những thiết bị pin mặt trời có khả năng sản xuất 100 gigawatts (100 tỷ watts) vào năm 2030, tương đương với 30 lần công suất của toàn

thế giới hiện nay [1]. Cái táo bạo của người Nhật Bản cho ta một niềm lạc quan vào tương lai của năng lượng mặt trời. Tuy có những chướng ngại cơ bản về đất đai để thiết lập panô pin và việc tồn trữ điện, điện lượng tiêu thụ của con người trong 20, 30 năm tới không ít thì nhiều phải dựa vào dạng năng lượng này.

Từ khi thái dương hệ xuất hiện, những tia sáng mặt trời truyền đến mặt đất bị hoang phí đã hằng tỷ năm. Hơn nửa thế kỷ qua, cơ học lượng tử đã giúp loài người đạt được nhiều kỳ tích "đuổi bắt" những tia sáng kỳ diệu này. Thêm nửa thế kỷ sắp tới, việc khai thác năng lượng mặt trời đặt các nhà nghiên cứu khoa học trước nhiều thử thách trong việc chọn lựa vật liệu và tối ưu hóa cấu trúc của tế bào quang điện, nhưng bù lại sẽ mang đến cho nhân loại những dụng cụ tiện ích và rất nhiều khám phá kỳ thú. Trong khi đó, mặt trời của chúng ta vẫn ung dung rực cháy.

Thay lời kết

Mỗi buổi sáng khi đến cơ quan làm việc, cứ mỗi lần mở máy vi tính đọc tin tức cập nhật khoa học, tôi lại thấy những kết quả nghiên cứu mới, đầy thú vị bao gồm nhiều lĩnh vực của polymer dẫn điện, fullerene và ống than nano nhất là trong công nghệ nano. Và khi những dòng chữ này được viết, nền khoa học kỹ thuật trên thế giới đang đi những bước đi vạn dặm. Có những lúc tôi cảm thấy như bị áp đảo và không khỏi mang cảm giác bé nhỏ trước những thành quả khoa học ưu việt. Những bước đi không ngừng này là kết quả của sự sáng tạo, tư duy phân tích, tổng hợp, cộng với nỗ lực cá nhân cũng như tập thể và những tháng ngày cặm cụi trong phòng thí nghiệm của các nhà khoa học khắp nơi trên thế giới. Liên tiếp từ thế hệ sang thế hệ khác, sự đóng góp của từng cá nhân có thể không đồng đều nhưng tùy theo khả năng của mình cùng xây dựng lên tòa nhà khoa học lộng lẫy.

Có những tình cờ đưa đến những phát hiện vĩ đại trong khoa học, tạo ra những bước đột phá ngoạn mục

như polymer dẫn điện, fullerene và ống than nano. Nhưng đó không phải là việc ngẫu nhiên từ trên trời rơi xuống mà là phát xuất từ một thái độ làm việc nghiêm túc, tỉ mỉ, cẩn thận. Vì vậy, trong nghiên cứu khoa học cũng như trong quá trình tạo ra một sản phẩm dựa trên các kết quả nghiên cứu, tư tưởng đậm màu du kích "đi tắt đón đầu" là một điều xa lạ và không phải là phong cách làm việc của các nhà khoa học.

Từ một phát hiện trong phòng thí nghiệm đến một sản phẩm trên thương trường là một con đường dài đầy chông gai, nhiều lúc chỉ là những ngõ cụt, vì việc tạo ra sản phẩm hữu dụng cần nhiều điều kiện khác ngoài những ưu điểm khoa học. Theo thống kê, cứ 5.000 ý tưởng khoa học thì sẽ có 1.000 ý tưởng khả thi thực nghiệm. Trong 1.000 thực nghiệm thì sẽ có 100 cho ta những khám phá mới. Trong số 100 này chỉ có một vài đề tài có thể biến thành những sản phẩm hữu dụng. Như vậy, xác suất để có một sản phẩm đi từ một ý tưởng khoa học sẽ nhỏ hơn 0,1 %! Có phải chăng các kết quả của nghiên cứu cơ bản tốn kém chỉ cho ta những điều hiểu biết mông lung không thực tế? Không hẳn vậy. Khoa học cần sự tích lũy tri thức và tri thức để phục vụ con người. Đây là hai vế của một phương trình trong đó nghiên cứu cơ bản là quá trình biến tiền thành tri thức, sáng tạo sản phẩm là quá trình biến tri thức thành tiền.

Thế kỷ 20 đã là thời đại của chất bán dẫn vô cơ. Tôi tin rằng thế kỷ 21 sẽ là thế kỷ của vật liệu hữu cơ. Những tiềm năng, bí ẩn của vật liệu này vẫn là những thách thức triền miên, có có không không như một mê cung, đang chờ đợi con người khám phá và sử dụng.

Giới thiệu những cuốn sách mới của Tủ sách Kiến thức (Saigon Times Foundation)

VẬT LIỆU TIÊN TIẾN: TỪ POLYMER DẪN ĐIỆN ĐẾN ỐNG THAN NANO

của tác giả *Trương Văn Tân*

KINH TẾ HỌC VỀ MÔI TRƯỜNG

của tác giả *Philippe Bontems, Gilles Rotillon,*

dịch giả: *Nguyễn Đôn Phước*

KHÍ HẬU BIẾN ĐỔI

của tác giả *S. Rahmstorf và Hans J. Schellnhuber,*

dịch giả: *Trang Quân Sen*

HOÀNG SA, TRƯỜNG SA LÀ CỦA VIỆT NAM

của *tác giả Nguyễn Nhã, Nguyễn Đình Đầu, Lê Minh Nghĩa, Từ Đặng Minh Thu, Vũ Quang Việt.*

VẬT LIỆU TIÊN TIẾN: TỪ POLYMER DẪN ĐIỆN ĐẾN ỐNG THAN NANO

Trương Văn Tân

Chịu trách nhiệm xuất bản:

TS. QUÁCH THU NGUYỆT

Biên tập:

HẢI VÂN

Bìa:

BÙI NAM

Sửa bản in:

THANH VIỆT

Kỹ thuật vi tính:

XUÂN THẾ

NHÀ XUẤT BẢN TRẺ

161B Lý Chính Thắng - Quận 3 - Thành phố Hồ Chí Minh

ĐT: 9316289 - 9350973 - 9316211 - 8465595 - 8465596

Fax: 84.8.8437450 - E-mail: nxbtre@hcm.vnn.vn

Website: http://www.nxbtre.com.vn

CHI NHÁNH NHÀ XUẤT BẢN TRẺ TẠI HÀ NỘI

Số 20 ngõ 91 Nguyễn Chí Thanh, Q. Đống Đa, TP. Hà Nội

ĐT: (04) 7734544 - Fax: (04) 7734544

E-mail: vanphongnxbtre@hn.vnn.vn

Khổ 13x19cm, Số 163-2008/CXB/16-09/Tre. Quyết định xuất bản số: 204A/QĐ-Tre, ngày 15 tháng 02 năm 2008. In 3.000 cuốn, tại Công ty cổ phần in Thanh Niên, 62 Trần Huy Liệu-Q.PN-TP.HCM. In xong và nộp lưu chiểu tháng 02 năm 2008.

Trong ngôn ngữ đời thường, những cái tên như "plastic" hay "than" thoáng nghe qua không gây ra sự chú ý tò mò, nhưng trên thực tế, chúng đang tạo nên một cuộc cách mạng khoa học vô tiền khoáng hậu trong lịch sử loài người. Các nhà khoa học dùng những vật liệu hữu cơ này để chế tạo ra đèn phát quang diode, pin mặt trời, màn hình cực mỏng, hay thu nhỏ những linh kiện điện tử như transistor đến thứ nguyên nanomét – những dụng cụ mà nguyên tố vô cơ silicon là nguyên liệu chính hơn 50 năm qua.

Thế kỷ 20 đã đi vào lịch sử nhân loại với nền văn minh silicon. Nền công nghệ nano đang bàng bạc xuất hiện trong buổi bình minh của thế kỷ 21. Polymer (plastic) dẫn điện, quả bóng đá C60 và ống than nano là đối tượng của công nghệ nano. Quyển sách này là tập hợp những câu chuyện khoa học về ba loại vật liệu hữu cơ tiên tiến này, được tác giả viết dựa vào các thành quả nghiên cứu đăng trên những tạp chí chuyên ngành nổi tiếng quốc tế và được cập nhật đến năm 2007, với một lời văn dễ hiểu và nhiều lúc không kém phần dí dỏm.

Thuật ngữ "plastic", "than" bị dung tục hóa cho ta một hình ảnh của cô bé Lọ Lem, nhưng với những bước đi vũ bão của khoa học kỹ thuật, liệu những vật liệu này sẽ biến thành một nàng công chúa cực kỳ diễm lệ trong lâu đài khoa học của thế kỷ 21? Mời bạn đọc đi vào các chương sách để tìm kiếm dấu vết của giai nhân!